

Untersuchung der (111)-Oberfläche von Platin mit und ohne Sauerstoff-Adsorbat mittels hochaufgelöster He-Streuung

Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der
Fakultät für Physik und Astronomie
an der Ruhr-Universität Bochum

von

Dietmar Neuhaus
aus Düsseldorf

Bochum 1987

Untersuchung der (111)-Oberfläche von Platin
mit und ohne Sauerstoff-Adsorbat mittels
hochaufgelöster He-Streuung

Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

der

Fakultät für Physik
und Astronomie
an der Ruhr-Universität Bochum

von

Dietmar Neuhaus

aus

Düsseldorf

Bochum 1987

Dissertation eingereicht am 14.10.1987

Tag der mündlichen Prüfung 15.12.1987

Referent: Prof. Dr. B. Feuerbacher

Korreferent: Prof. Dr. H. Neddermeyer

1. Inhaltsverzeichnis

2. Einleitung	3
3. Dynamische Eigenschaften von Oberflächen	5
3.1 Gitterdynamik	5
3.2 Phononen und Oberflächenphononen	7
3.3 Oberflächenphononen - Adsorbate	15
4. Experimentelles	18
4.1 Experimentaufbau	25
4.2 Probenpräparation	33
4.3 Die reine (111)-Oberfläche von Platin	34
4.4 Die (111)-Oberfläche von Platin mit Sauerstoff Adsorbat	43
4.4.1 Die (111) Oberfläche von Platin mit Sauerstoff (1×1)-Überstruktur	45
4.4.2 Die (111)-Oberfläche von Platin mit Sauerstoff p(2×2)-Überstruktur	53
5. Zusammenfassung	63
6. Literaturverzeichnis	65

2. Einleitung

In dieser Arbeit wird die (111)-Oberfläche von Platin mit und ohne Sauerstoff-Adsorbat untersucht. Untersuchungsmethode ist die in den letzten Jahren zu einem wirkungsvollen Werkzeug entwickelte Technik der hochaufgelösten Helium-Streuung an Festkörperoberflächen [1] [2] [3] [4]. Seit dem Experiment von Davisson und Germer aus dem Jahr 1927, durch das die von de Broglie vorausgesagte Wellennatur bewegter Teilchen nachgewiesen werden konnte, sind die Möglichkeiten der Helium-Streuung an Oberflächen im Prinzip bekannt.

Der Durchbruch für die Technik der He-Streuung an Oberflächen gelang, als es technisch möglich wurde, einen nahezu monoenergetischen He-Strahl hoher Intensität zu erzeugen. Hierdurch wurde hochaufgelöste Helium-Streuung an Oberflächen möglich, die zur Bestimmung von Struktur und dynamischer Eigenschaft von Oberflächen eingesetzt wird. Die Strukturbestimmung erfolgt über die Analyse der Winkelverteilung der elastisch gestreuten He-Atome, während zur Bestimmung der dynamischen Eigenschaften die inelastisch gestreuten He-Atome herangezogen werden.

In der Familie der oberflächenanalytischen Meßmethoden steht die hochaufgelöste He-Streuung, eingesetzt zur Strukturbestimmung, in Konkurrenz zur LEED-Technik. He-Streuung hat, auf Grund der vernachlässigbaren Eindringtiefe der He-Atome, gegenüber LEED den Vorteil, oberflächenspezifischer zu sein. Dies ist insbesondere für die Untersuchung von Adsorbaten auf Oberflächen bedeutsam. Zum Vergleich besitzen Elektronen in der LEED-Technik eine Eindringtiefe von mehr als zwei Atomlagen, während He-Atome nicht einmal die erste Atomlage durchdringen. Außerdem erlaubt He-Streuung, im Gegensatz zur LEED-Technik, die Strukturbestimmung an elektrisch nicht leitenden Oberflächen. In beiden Techniken bedeutet Strukturbestimmung das Aufspüren von Translationssymmetrie an Oberflächen, d.h. von Strukturen im Impulsraum. Dies ist zu unterscheiden von der STM-Technik (scanning tunneling microscope), welche die Oberfläche im realen Raum beobachtet.

Die Untersuchung der dynamischen Eigenschaften von Oberflächen mit Hilfe der hochaufgelösten He-Streuung erlaubt die Bestimmung der Dispersionsrelation der Oberflächenphononen. Hier zeigt sich eine Verwandtschaft zur Neutronenstreuung an Festkörpern, mit der Dispersionsrelationen der Volumenphononen vermessen werden können. Dispersionsrelationen der Oberflächenphononen können auch mit Hilfe der EELS-Technik bestimmt werden, die aber gegenüber der hochaufgelösten He-Streuung ein

geringeres Energie-Auflösungsvermögen besitzt [5] [6] [7] bei vergleichbarer Impulsauflösung. Auf Grund von Auswahlregeln bei der Elektron-Oberflächenphonon-Wechselwirkung ist die EELS-Technik für die Identifizierung bestimmter Schwingungsmoden nützlich. EELS hat sich als erfolgreich erwiesen in der Bestimmung der dynamischen Eigenschaften chemisorbierter Atome, deren Eigenfrequenzen an der Brillouin-Zonengrenze etwa eine Größenordnung über den Frequenzen der Oberflächenphononen des Substrats liegen.

Anders als bei physisorbierten Adsorbaten, deren dynamische Eigenschaften durch He-Streuung bestimmt werden können [8] [9], wurde He-Streuung zur Bestimmung der dynamischen Eigenschaften chemisorbierter Adsorbate noch nicht erfolgreich eingesetzt. Die Wirkung chemisorbierter Adsorbate macht sich allerdings indirekt bemerkbar in Veränderungen der Bindungsverhältnisse und damit der Dispersionsrelation der Substrat-Oberflächenphononen, die durch He-Streuung beobachtet werden kann.

Elektronische Eigenschaften der Oberfläche sind ebenfalls nur indirekt über Bindungskräfte zwischen den Atomen in der Oberfläche zu erkennen und können dann im Verein mit UPS- bzw. XPS-Untersuchungen interpretiert werden.

Die Auswahl des Probenmaterials erfolgte unter dem Gesichtspunkt, daß Platin ein wichtiger Werkstoff für Katalysatoren ist. Es stellt sich die Frage, ob die außergewöhnlichen katalytischen Eigenschaften der Oberfläche von Platin sich auch in der Dispersionsrelation der Oberflächenphononen widerspiegeln. Ein weiterer Gesichtspunkt für die Auswahl von Platin als Probenmaterial ist die Tatsache, daß die Dispersionsrelation der Volumenphononen eine Anomalie aufweist.

Ein wichtiger Zwischenzustand vieler durch Platin katalysierter Reaktionen ist das System Sauerstoff auf Platin. Es gibt eine Reihe von Untersuchungen an diesem System, ausgeführt mit den unterschiedlichsten Techniken (LEED, Auger, SIMS, ...), welche im wesentlichen statische Struktureigenschaften beobachten. Die Technik der hochaufgelösten He-Streuung an Oberflächen kann schon bestehende Untersuchungen ergänzen, indem die dynamischen Eigenschaften der Oberfläche von Platin nach Adsorption von Sauerstoff untersucht werden.

3. Dynamische Eigenschaften von Oberflächen

Die dynamischen Eigenschaften der Pt(111) Oberfläche werden in harmonischer Näherung durch eine Parametrisierung der Kraftkonstanten beschrieben. Ausgangspunkt sind Berechnungen der Gitterschwingungen des Volumenkristalls, die sich auf experimentelle Ergebnisse aus der Neutronenstreuung an Platin stützen. Die Wechselwirkung von Gitterschwingungen mit auf die Oberfläche treffende He-Atome wird im Bild der elementaren Anregungen, hier der Phononen, behandelt.

3.1 Gitterdynamik

Die elastischen Eigenschaften eines Festkörpers können durch die Verknüpfung von Spannung und Dehnung beschrieben werden. In harmonischer Näherung sind Spannungs- und Dehnungstensor über 36 elastische Konstanten (Elastizitätsmoduln) C_{ij} $i, j = 1 \dots 6$ linear miteinander verknüpft. Unter Berücksichtigung der Symmetrie Eigenschaften eines kubischen Kristalls reduziert sich die Anzahl der unabhängigen elastischen Konstanten auf drei (C_{11} , C_{12} , C_{44}). Kubische Kristalle mit einer einatomigen Basis und einer Wechselwirkung der Atome untereinander über Zentralkräfte erfüllen die Cauchy-Relation, d.h. es gilt $C_{12} = C_{44}$ [10] [11].

Für einen Platin-Einkristall, ein Metall mit fcc-Kristallstruktur, wurden die elastischen Konstanten durch Bestimmung der Ausbreitungsgeschwindigkeit von Schallwellen bestimmt [12]. Bei einer Temperatur von 300K gilt:

$$C_{11} = 3.467 \cdot 10^{11} \left[\frac{N}{m^2} \right] \quad C_{12} = 2.507 \cdot 10^{11} \left[\frac{N}{m^2} \right] \quad C_{44} = 0.765 \cdot 10^{11} \left[\frac{N}{m^2} \right]$$

Offensichtlich wird für Platin die Cauchy-Relation nicht erfüllt.

Für einen elastisch isotropen Kristall aus dem kubischen Kristallsystem muß die Relation

$$C_{11} = C_{12} + 2 \cdot C_{44}$$

zwischen den elastischen Konstanten erfüllen, eine Bedingung, die sich aus der Forderung gleicher Ausbreitungsgeschwindigkeit der beiden elastischen Transversalwellen in $[110]$ -Richtung des Kristalls ergibt [13] [14].

Platin ist weder elastisch isotrop noch erfolgt die Wechselwirkung der Atome untereinander nur über Zentralkräfte. Eine mögliche Deutung der experimentell bestimmten elastischen Konstanten ergibt sich, wenn man außer den Zentralkräften auch noch Winkelkräfte zuläßt. Die physikalische Begründung für das Auftreten von Winkelkräften in Platin wird in einer Abweichung von der radialsymmetrischen Ladungsverteilung der 5d Elektronen gesehen, die durch das Kristallfeld hervorgerufen wird [15]. Eine ähnliche Vorstellung über die Wechselwirkungskräfte zwischen den Atomen wurde auch für den Nickel-Einkristall entwickelt [16].

Andere Deutungen der experimentell gefundenen elastischen Konstanten, und natürlich auch der mit Hilfe von Neutronenstreuung bestimmten Dispersionsrelation der Phononen [17], sind denkbar, wenn der Einfluß der Elektronen auf die Bindungsverhältnisse im Kristall detaillierter beschrieben wird [18][19].

In der vorliegenden Arbeit wird Bezug genommen auf ein von Zentral- und Winkelkräften ausgehendes Modell der Wechselwirkung zwischen den Platin-Atomen im Kristall [15], um die elastischen Eigenschaften von Platin zu beschreiben. Die Zentralkräfte werden durch radiale und tangentielle Kraftkonstanten parametrisiert.

$V_A(r)$ sei das auf Zentralkräften beruhende Potential eines zweiatomigen Systems als Funktion des Atomabstandes r . In harmonischer Näherung für kleine Auslenkungen eines der Atome aus der Gleichgewichtslage lassen sich eine radiale und eine tangentielle Kraftkonstante definieren.

$$\begin{aligned} A &= \left(\frac{\partial^2 V_A(r)}{\partial r^2} \right)_{r=R} && : \text{ radiale Kraftkonstante} \\ B &= \frac{1}{R} \cdot \left(\frac{\partial V_A(r)}{\partial r} \right)_{r=R} && : \text{ tangentielle Kraftkonstante} \\ R &: \text{ Gleichgewichtsabstand zwischen den Atomen} \end{aligned}$$

Winkelkräfte beziehen sich jeweils auf ein dreiatomiges System. Der Winkel unter dem die Atome i und k von Atom j aus, in ihrer Ruhelage, gesehen werden sei Θ_{ijk} . Ein erfolgreicher Ansatz zur Beschreibung der Dispersionsrelation der Phononen von Platin beruht auf der Annahme, daß die Winkelkraft sich mit Variation von $\cos \Theta_{ijk}$ ändert [20][21]. Das Winkelkraftpotential ergibt sich dann zu:

$$W(\Theta_{ijk}) = \frac{1}{2} \cdot \gamma \cdot (\delta \cos \Theta_{ijk})^2 = \frac{1}{2} \cdot \gamma \cdot \sin^2 \Theta_{ijk} \cdot (\delta \Theta_{ijk})^2$$

γ : Winkelkraftkonstante

$\delta \Theta_{ijk}$: kleine Winkeländerung

Die Winkelkraft ist nicht einfach proportional zu $\delta \Theta_{ijk}$ wie z.B. in der Arbeit von B.C.Clark et al. [22] sondern wird zusätzlich winkelabhängig gewichtet durch:

$$\sin^2 \Theta_{i,j,k} = \left[\frac{\vec{R}_{j,i} \times \vec{R}_{j,k}}{|\vec{R}_{j,i}| \cdot |\vec{R}_{j,k}|} \right]^2$$



$\vec{R}_{j,i}$ und $\vec{R}_{j,k}$ beschreiben jeweils die Gleichgewichtsposition zwischen den Atomen mit den Indices j und i bzw. j und k.

Mit Kenntnis der Masse der einzelnen Atome im Kristallgitter und der rücktreibenden Kräfte (Zentralkräfte und Winkelkräfte) und zusätzlich kleinen Auslenkungen der Gitteratome aus ihren Gleichgewichtslagen, lassen sich Bewegungsgleichungen für die einzelnen Gitteratome aufstellen. Die Bewegungsgleichungen, im Verein mit vorgegebenen Randbedingungen, beschreiben die dynamischen Eigenschaften des Kristallgitters.

3.2 Phononen und Oberflächenphononen

Die Bewegung einer Ansammlung von N Atomen frei von äußeren Kräften wird bestimmt durch eine Potentialfunktion, die sich aus der Summe der Wechselwirkungs-Potentiale zwischen den Atomen ergibt.

$$V = V(\dots \vec{R}_l \dots) \quad l = 1, \dots, N$$

$\vec{R}_l$: Ortsvektor für ein Atom in der Gleichgewichtslage

Die Gleichgewichtslage der Atome ist durch ein Minimum der Potentialfunktion gekennzeichnet. Jede kleine Auslenkung $\vec{u}_l$ der Atome aus ihrer Gleichgewichtslage ist mit einem Wachstum der Potentialfunktion verbunden, d.h.:

$$\frac{\partial V}{\partial \vec{u}_l} = 0$$



In harmonischer Näherung wird V ersetzt durch die quadratischen Terme einer Reihenentwicklung der Potentialfunktion V nach $\vec{u}_l$, ausgehend von der Gleichgewichtsposition der Atome. Die Bewegungsgleichung einer Ansammlung von N Atomen, wobei jedes Atom durch einen Index l ($l = 1, \dots, N$) gekennzeichnet wird, ergibt sich dann zu:

$$-M_l \cdot \ddot{u}_{l,\alpha} = \sum_{l'=1}^N \sum_{\alpha'=1}^3 D_{l,\alpha;l',\alpha'} \cdot \vec{u}_{l',\alpha'} \quad \vec{u}_l = (u_{l,1} \ u_{l,2} \ u_{l,3})$$

M_l : Masse der Atome ($l = 1, \dots, N$)

Die Koeffizienten der quadratischen Terme der Reihenentwicklung von V ergeben die Koeffizienten $\frac{1}{M_l} \cdot D_{l,\alpha;l',\alpha'}$ der dynamischen Matrix $\mathbf{D}_{l,\alpha;l',\alpha'}$. Die Matrix ist symmetrisch und damit diagonalisierbar, d.h. die Bewegungsgleichung läßt sich auf Normalkoordinaten $\vec{e}$ transformieren:

Koordinatentransformation:

$$e_{l,\alpha} = \sum_{l'=1}^N \sum_{\alpha'=1}^3 a_{l,\alpha;l',\alpha'} \cdot u_{l',\alpha'} \quad a_{l,\alpha;l',\alpha'} : \text{Koeffizienten der Transformationsmatrix}$$

$l = 1, \dots, N \quad \alpha = 1, 2, 3$

so daß:

$$\ddot{e}_{l,\alpha} = D_{l,\alpha;l,\alpha}^* \cdot e_{l,\alpha} \quad l = 1, \dots, N \quad \alpha = 1, 2, 3$$

$D_{l,\alpha;l,\alpha}^*$: Koeffizienten der Diagonalmatrix

Durch eine Transformation auf Normalkoordinaten läßt sich somit die aus $3 \cdot N$ gekoppelten Differentialgleichungen bestehende Bewegungsgleichung auf $3 \cdot N$ voneinander unabhängige Bewegungsgleichungen für einen harmonischen Oszillator zurückführen. Mit einem Ansatz für die Lösungen der Bewegungsgleichungen in der Form $u_{l,\alpha} = u_{l,\alpha}^0 \cdot e^{i\omega \cdot t}$ folgt:

$$\omega^2 = D_{l,\alpha;l,\alpha}^*$$

Es gibt $3 \cdot N$ mögliche Werte für ω , nämlich die Frequenzen der Eigenschwingungen der Ansammlung von N Atomen. Von den $3 \cdot N$ Eigenfrequenzen sind 6 gleich Null. Diese beschreiben die 3 Translations- bzw. Rotationsfreiheitsgrade der Gesamtheit von N Atomen, d.h. des makroskopischen Kristalls.

Die Energie der Eigenschwingungen ist, wie beim harmonischen Oszillator, gegeben durch $E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \cdot \hbar \cdot \omega$. Das Quantum $\hbar \cdot \omega$ ist eine elementare Anregung und wird als Phonon bezeichnet.

Ein Kristall ist eine räumlich geordnete Ansammlung von Atomen mit Translationssymmetrie. Den Gitterpunkten des Translationsgitters kann mehr als ein Atom als Basis zugeordnet werden. Ein aus N Translationsgitterpunkten bestehender Kristall mit einer Basis von p Atomen umfaßt $N \cdot p$ Atome. Zur Kennzeichnung der Atome im Kristallgitter können zwei Indices l, s genutzt werden.

- l steht für $\vec{R}_l$ und ist Ortsvektor zum Translationsgitterpunkt.
- s steht für $\vec{r}_s$ und bestimmt die Gleichgewichtsposition der Atome in der Basis vom jeweiligen Translationsgitterpunkt aus.

Der Vektor $\vec{u}_{l,s}$ beschreibt die Auslenkung eines Atoms, gekennzeichnet durch die indices l, s , aus seiner Gleichgewichtslage. Die Bewegungsgleichung eines Atoms mit den Indices l, s und der Masse M_s ergibt sich zu:

$$M_s \cdot \ddot{u}_{l,s,\alpha} = - \sum_{l'=1}^N \sum_{s'=1}^p \sum_{\alpha'=1}^3 D_{l,s,\alpha;l',s',\alpha'} \cdot u_{l',s',\alpha'} \quad \alpha = 1, 2, 3$$

Aufgrund der Translationssymmetrie des Kristallgitters sind die Auslenkungen $\vec{u}_{n,l}$ der Gitteratome durch das Bloch-Theorem miteinander verknüpft, d.h es existiert ein Wellenvektor $\vec{q}$ so daß:

$$\vec{u}_{s,l} = e^{i \cdot \vec{q} \cdot (\vec{R}_l - \vec{R}_l)} \cdot \vec{u}_{s,l} \quad (\text{Bloch-Theorem})$$

Translationssymmetrie des Kristallgitters bedeutet auch, daß die Koeffizienten der dynamischen Matrix $D_{l,s,\alpha;l',s',\alpha'}$ von den Ortsvektoren $\vec{R}_l$ und $\vec{R}_{l'}$ mit $l, l' = 1, \dots, N$ nur von der Vektordifferenz $(\vec{R}_{l'} - \vec{R}_l)$ abhängen, d.h.:

$$D_{l,s,\alpha;l',s',\alpha'} = D_{s,\alpha;s',\alpha'}(\vec{R}_{l'} - \vec{R}_l)$$

Mit dem Ansatz $\vec{u}_{n,l} = \vec{u}_s^0 \cdot e^{i(\vec{q} \cdot \vec{R}_l - \omega \cdot t)}$ einer ebenen Welle zur Beschreibung der Auslenkung der Atome im Kristallgitter wird die Forderung des Bloch-Theorems erfüllt. Die für den Kristall zulässigen

Wellenvektoren $\vec{q}$ werden durch die zyklischen oder Born - von Karman' schen Randbedingungen festgelegt.

Mit einem erlaubten Wellenvektor $\vec{q}$ führt der Ansatz zu einer Eigenwertgleichung der Form:

$$\omega^2 \cdot u_{s,\alpha}^0 = \sum_{s'=1}^p \sum_{\alpha'=1}^3 \frac{1}{M_s} \cdot D_{s,\alpha;s',\alpha'}(\vec{q}) \cdot u_{s',\alpha'}^0 \quad \vec{u}_s^0 = (u_{s,1}^0 \ e_{s,2}^0 \ e_{s,3}^0)$$

$$D_{s,\alpha;s',\alpha'}(\vec{q}) = \sum_{(\vec{R}_I - \vec{R}_I)} D_{s,\alpha;s',\alpha'}(\vec{R}_I - \vec{R}_I) \cdot e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_I - \vec{R}_I)}$$

$$s = 1, \dots, p \quad \alpha = 1, 2, 3$$

Die Eigenwerte ω sind Eigenwerte einer $(3 \cdot p \times 3 \cdot p)$ Matrix und eine Funktion von $\vec{q}$. Es gibt maximal $3 \cdot p$ unterschiedliche Eigenwerte $\omega_j(\vec{q})$ $j = 1, \dots, 3 \cdot p$ zu jedem erlaubten Wellenvektor $\vec{q}$.

Wie bei der nicht geordneten Ansammlung von N Atomen wird das Quantum $\hbar \cdot \omega_j(\vec{q})$ als Phonon bezeichnet. Phononen im Kristallgitter werden als Quasiteilchen [23] behandelt, denen neben der Energie $\hbar \cdot \omega_j(\vec{q})$ ein Kristallimpuls $\hbar \cdot \vec{q}$ zugeordnet ist. Die Gesamtheit der zur Beschreibung der Eigenschwingungen des Kristalls notwendigen Wellenvektoren $\vec{q}$ kann auf die erste Brillouin-Zone des Translationsgitters reduziert werden. Die Auftragung $\hbar \cdot \omega_j(\vec{q})$ als Funktion von $\vec{q}$ für $j = 1, \dots, 3 \cdot p$ ergibt die Dispersionsrelation der Phononen des Kristalls.

Das Phonon-Konzept findet seine experimentelle Bestätigung unter anderem im Nachweis des Zweiten Schalls in kristallinem Helium [24]. Unter Zweitem Schall versteht man eine Welle im Phononen-Gas, die sich durch räumlich periodische Schwankungen der Anzahldichte der Phononen im Kristall bemerkbar macht. Ein weiteres Beispiel für den Erfolg des Phononen-Konzepts ist die Deutung der Wechselwirkung von Neutronen mit den Gitterschwingungen eines Kristalls durch die Erzeugung und Vernichtung von Phononen [25].

Die inelastische Neutronenstreuung an Kristallen zeigt auch Streueignisse mit einer Impulsänderung $\hbar \cdot \vec{q}$ des Neutrons mit einem Wellenvektor $\vec{q}$ größer als die erste Brillouin-Zone des Kristalls. Ein solcher Impulsübertrag ist durch eine Einphonon-Wechselwirkung nicht möglich. Der experimentelle Befund wird dadurch erklärt, daß die Gesamtheit der Atome im Kristallgitter in der Lage ist, einen Impuls $\hbar \cdot \vec{G}$ aufzunehmen oder abzugeben, wobei $\vec{G}$ ein reziproker Gittervektor ist. Dies bedeutet, daß die

beobachtete Impulsänderung $\hbar \cdot \dot{\vec{q}}$ die Summe von $\hbar \cdot \dot{\vec{q}}'$ und $\hbar \cdot \dot{\vec{G}}$ ist wobei $\dot{\vec{q}}$ ein Wellenvektor aus der ersten Brillouin-Zone ist. Streuprozesse mit $\dot{\vec{G}} \neq 0$ heißen Umklapp-Prozesse.

Bislang wurden in dieser Arbeit Gitterschwingungen behandelt ohne die endliche Ausdehnung eines Kristalls, d.h. seine Oberfläche zu berücksichtigen. Das Problem der Oberfläche wurde durch die Anwendung von zyklischen Randbedingungen verdeckt, die bewirken, daß ein Atom an der Oberfläche des Kristalls nicht anders behandelt wird als ein Atom im Inneren des Kristalls. Praktisch bedeutet die Existenz einer Oberfläche aber die Aufhebung der Translationssymmetrie des Kristalls senkrecht zur Oberfläche.

Eine Möglichkeit, die Gitterdynamik eines Kristalls mit Oberfläche zu behandeln, besteht darin, den Kristall als ein zweidimensionales Translationsgitter mit Basis anzusehen. Hierbei werden die zyklischen Randbedingungen für die Auslenkungen der Atome aus ihrer Gleichgewichtslage in zwei Dimensionen beibehalten. In diesen zwei Dimensionen muß für die Auslenkungen der Atome dann auch das Bloch-Theorem erfüllt sein. Der Kristall wird betrachtet als eine Scheibe, aufgebaut aus mehreren Atomlagen, mit zwei freien Oberflächen. Die Größe der Basis wird durch die Anzahl der Atomlagen bestimmt. Die Frage ist, welche neuen Gitterschwingungen durch die Existenz von freien Oberflächen hervorgerufen werden. Grundlegendes hierzu wurde von R.E.Allen et al. [26] [27] erarbeitet. In ihren Untersuchungen gehen Allen und Mitarbeiter von einem Lennard-Jones Wechselwirkungspotential $\Phi(r)$ zwischen den Atomen des Kristalls aus.

$$\Phi(r) = 4 \cdot \varepsilon \cdot \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad r = \text{Abstand zwischen den Atomen}$$

Das Potential wird durch die Parameter ε und σ festgelegt.

Die erste Brillouin-Zone eines zweidimensionalen Kristalls mit hexagonaler Struktur hat die Gestalt eines gleichschenkligen regelmäßigen Sechsecks. $\bar{\Gamma}$ kennzeichnet den Mittelpunkt des Sechsecks, seine Ecken werden mit $\bar{K}$ bezeichnet.

Bild 1 zeigt die berechneten Dispersionsrelationen der Gitterschwingungen einer aus einem fcc-Kristall mit einatomiger Basis geschnittenen Kristallscheibe mit zwei parallelen (111)-Flächen als freien Oberflächen. Parallel zur freien Oberfläche gelten zyklische Randbedingungen. Die Dispersionsrelationen wurden von Allen und Mitarbeitern für Kristallscheiben bestehend aus 3, 5, 7 und 21 Atomlagen berechnet. Der Ansatz zur Lösung der Bewegungsgleichung und zur Bestimmung der Dispersionsrelationen ist gegeben durch:

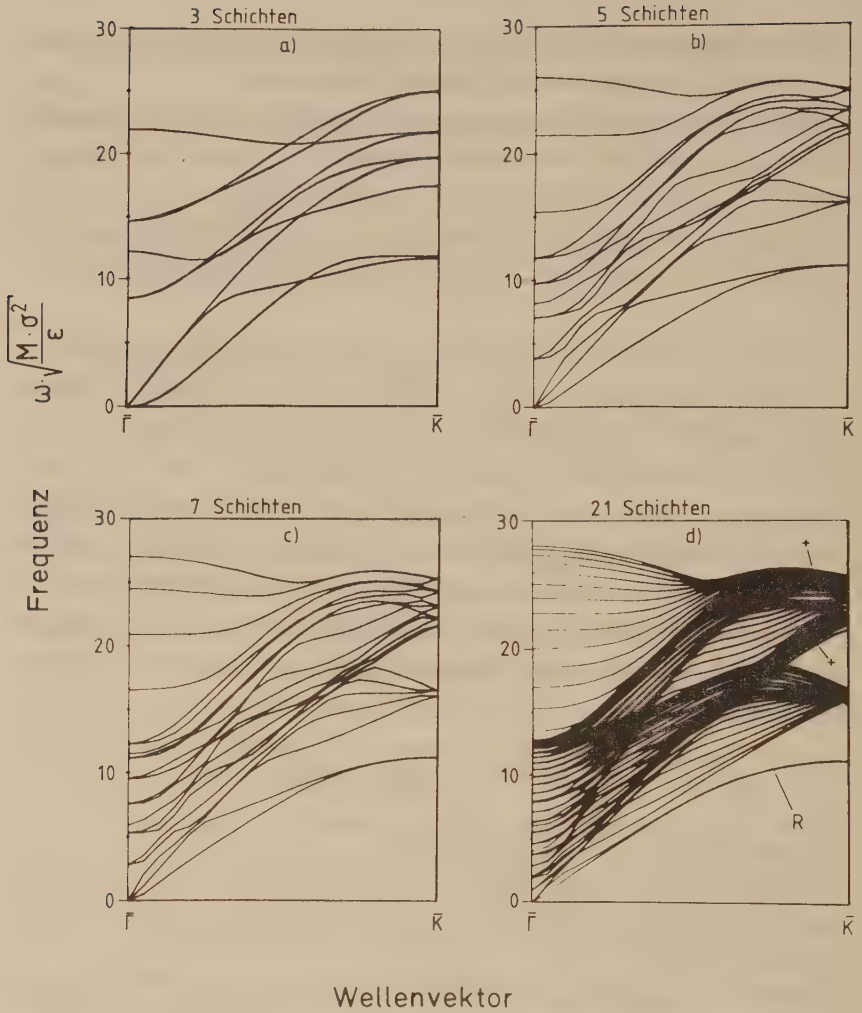


Bild 1. Dispersionsrelation der Phononen eines aus 3, 5, 7 und 21 Schichten aufgebauten Scheibenkristalls [27]. Die Schichten sind zweidimensionale hexagonale Kugelpackungen, sie werden in Symmetriefolge ABCABC... übereinander angeordnet, so daß ein fcc-Kristall entsteht. Senkrecht zur Oberfläche des Scheibenkristalls gelten keine zyklischen Randbedingungen. In Bild d) sind Dispersionszweige von Oberflächenphononen durch + bzw. R (Rayleigh-Mode) gekennzeichnet. Die Schwingungsfrequenz ω ist normiert aufgetragen. M : Masse der Gitteratome; σ , ϵ : Parameter des Lenard Jones Wechselwirkungspotentials zwischen den Gitteratomen. Die Dichte wird vorgegeben durch $\sigma/a = 1.297$, wobei $2 \cdot a$ gleich der Gitterkonstanten ist.

$$u_{\alpha}(\vec{R}_l, \vec{r}_s) = u_{\alpha}(\vec{r}_s) \cdot e^{i(\vec{Q} \cdot \vec{R}_l - \omega \cdot t)} \quad \alpha = 1, 2, 3$$

$\vec{R}_l$: Ortsvektor zum zweidimensionalen Translationsgitterpunkt

$\vec{r}_s$: Ortsvektor zur Gleichgewichtsposition der Atome in der Basis

vom jeweiligen Translationsgitterpunkt aus

$\vec{Q}$: Wellenvektor parallel zur (111)-Oberfläche des Scheibenkristalls

Die möglichen Werte für den parallel zur Oberfläche liegenden Wellenvektor $\vec{Q}$ werden durch die in zwei Dimensionen geltenden zyklischen Randbedingungen vorgegeben. Der gewählte Ansatz erfüllt auch Forderungen, die sich aus der zweidimensionalen Translationssymmetrie der Atome in der Kristallscheibe in Gestalt eines zweidimensionalen Bloch-Theorems ergeben.

Für den in Bild 1 Teil d zu Grunde gelegten Scheibenkristall können nachträglich auch zyklische Randbedingungen senkrecht zur (111)-Oberfläche angesetzt werden und damit Translationssymmetrie in drei Dimensionen. Geht man von dem zweidimensionalen hexagonalen Translationsgitter unter Beachtung der ABCABC... Schichtenfolge in einem fcc-Kristall aus, so gelangt man zu einer dreiatomigen Einheitszelle des fcc-Kristalls in Form einer Säule mit sechseckiger Grundfläche. Die zugehörigen Wellenvektoren ergeben sich durch dreidimensionale Ergänzung des zweidimensionalen Wellenvektors $\vec{Q}$ mittels q_3 zu einem dreidimensionalen Wellenvektor $\vec{q}$.

$$\vec{q} = (\vec{Q}, q_3)$$

q_3 : Wellenvektor senkrecht zur (111)-Oberfläche

Die möglichen q_3 -Werte werden durch zyklische Randbedingungen senkrecht zur (111)-Oberfläche festgelegt. Berechnungen der Dispersionsrelation der Phononen bezogen auf die oben beschriebene dreiatomige Einheitszelle sind gleichwertig zu Rechnungen die sich auf die konventionelle Wigner-Seitz-Zelle des fcc-Kristalls beziehen [27]. In Bild 2 ist die Projektion der Dispersionsrelation der Phononen des Scheibenkristalls, mit den zyklischen Randbedingungen auch senkrecht zur (111)-Oberfläche, auf die Strecke zwischen $\bar{\Gamma}$ und $\bar{K}$ der zweidimensionalen Brillouin-Zone dargestellt. Wobei hier die einzelnen Dispersionszweige, durch die ihnen jeweils zugeordneten q_3 -Werte, nicht unterschieden werden.

Mit wachsender Anzahl der Atomlagen des Scheibenkristalls verdichten sich die Projektionen der Phonon-Dispersionsrelation in bestimmten Bereichen zu einem Kontinuum. Unterscheiden sich die Dispersionsrelationen eines Scheibenkristalls mit zwei freien Oberflächen von der des gleichen Scheibenkri-

stalls, aber jetzt mit zyklischen Randbedingungen auch senkrecht zur Scheibe, in der zweidimensionalen Brillouin-Zone, so müssen die Unterschiede auf das Vorhandensein der freien Oberflächen zurückgeführt werden.

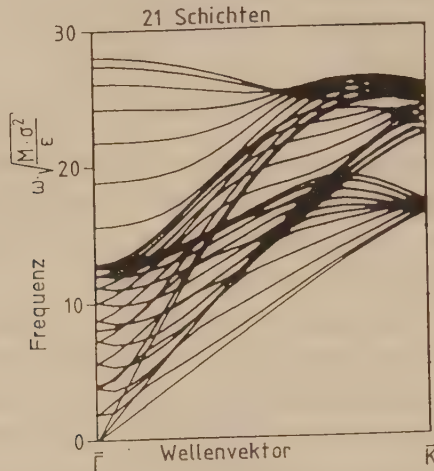


Bild 2. Dispersionsrelation der Phononen eines aus 21-Schichten aufgebauten Scheibenkristalls wie in Bild 1 beschrieben, jetzt aber mit zyklischen Randbedingungen auch senkrecht zur Oberfläche des Scheibenkristalls.

Bild 1 Teil d weist im Vergleich zu Bild 2 drei neuartige Dispersionszweige von Phononen auf, die sich zum Teil deutlich vom Dispersions-Kontinuum der Phononen lösen. Die drei neuen Zweige sind also Dispersionsrelationen der Oberflächenphononen, sie gehören zu Gitterschwingungen die an der (111)-Oberfläche des Scheibenkristall lokalisiert sind.

Der Dispersionszweig mit der geringsten Energie, in Bild 1 durch R gekennzeichnet, wird als Rayleigh-Mode bezeichnet. Sie ist gekennzeichnet durch Auslenkungen der Gitteratome in der Sagittalebene, deren Amplituden sich exponentiell mit dem Abstand zur Oberfläche, in den Kristall hinein, abschwächen. Flächennormale und Wellenvektor $\vec{Q}$ spannen die Sagittalebene auf. Die in Bild 1 durch + gekennzeichneten Dispersionszweige gehören zu Oberflächenschwingungen, deren Auslenkungsamplituden weder exponentiell noch monoton mit dem Abstand zur Oberfläche abnehmen [27].

Es gibt zwei Methoden, Dispersionszweige von Oberflächenphononen aus der Gesamtheit der berechneten Dispersionszweige zu bestimmen.

1. Vergleich der Dispersionsrelation der Phononen eines Scheibenkristalls mit und ohne zyklische Randbedingungen senkrecht zur Oberfläche. Hier besteht die Schwierigkeit einer nicht eindeutigen Identifizierungsmöglichkeit, wenn die Dispersionszweige der Oberflächenphononen sich nicht deutlich vom Kontinuum ablösen.
2. Man berechnet neben den Eigenwerten der Schwingungsgleichung der Kristallscheibe mit den freien Oberflächen auch noch die dazugehörigen Eigenfunktionen. Die Eigenfunktionen müssen dann noch nach Eigenschwingungen durchmustert werden, die an der Oberfläche des Kristalls lokalisiert sind, d.h. zum Volumen hin zerfallen.

3.3 Oberflächenphononen - Adsorbate

Oberflächenschwingungen an einer mit Adsorbat bedeckten Kristalloberfläche können als durch Substratschwingungen modulierte Adsorbatschwingungen betrachtet werden. Hierbei sind Substratschwingungen an der Grenzfläche zwischen Adsorbat und Substrat von den Schwingungen an der reinen Substratoberfläche verschieden.

Adsorbate beeinflussen die Substratschwingungen über ihre Massen, die je nach den Bindungsverhältnissen mehr oder weniger stark an Substrat-Atome angekoppelt sind und außerdem über Veränderungen der Bindungskräfte zwischen den Substrat-Atomen durch elektronische Wechselwirkung. Alldrege et al. [28] haben die Auswirkung von Adsorbaten auf die dynamischen Eigenschaften von Oberflächen in einem einfachen Modell untersucht, das auf die in Kapitel 3.2 beschriebene Darstellung eines fcc-Kristalls mit Oberfläche und Lennard-Jones Wechselwirkungspotential zwischen den Atomen beruht. Hierbei wird das Adsorbat dadurch eingeführt, daß die Massen der (111)-Oberflächenatome M durch die der Adsorbatatome $M_{Ad.}$ ersetzt werden, ohne jedoch die Wechselwirkungspotentiale zwischen den Atomen zu verändern. Dies bedeutet, die (111)-Oberfläche des fcc-Kristalls ist mit einer Monolage Adsorbat-Atome der Masse $M_{Ad.}$ geordnet in einer (1×1) -Überstruktur, bedeckt.

In Bild 3 ist die von Alldrege et al. berechnete Dispersionsrelation der Phononen eines Scheibenkristalls mit Adsorbat zwischen $\bar{\Gamma}$ und $\bar{K}$ im zweidimensionalen reziproken Gitter für $\frac{M_{Ad.}}{M} = 4$ und $\frac{M_{Ad.}}{M} = 0.25$ abgebildet. Der Kristall ist, die Adsorbat-Schicht eingeschlossen, aus insgesamt 21 Schichten aufgebaut. In Bild 3 wird deutlich, daß Adsorbatschwingungen zu höheren Energien hin

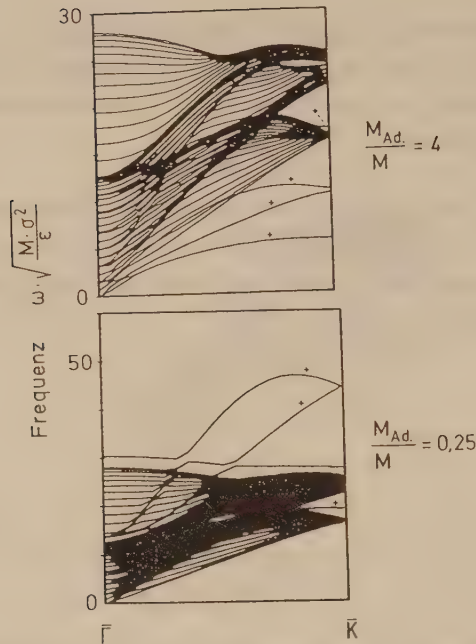


Bild 3. Dispersionskurven eines fcc(111) Scheibenkristalls mit (1x1) -Adsorbat-Überstruktur. Der Scheibenkristall besteht aus 21-Schichten einschließlich der Adsorbat-Schicht. $M_{Ad.}$: Masse der Adsorbat-Atome, M : Masse der Substrat-Atome. Dispersionszweige von Oberflächenschwingungen sind durch + gekennzeichnet.

abspalten, wenn die Masse des Adsorbatatoms kleiner ist als die des Substratoms. Die Wirkung der Massenänderung der Substratoms auf die Dispersionsrelation der Phononen läßt sich auch durch eine Änderung der Wechselwirkungskräfte zwischen Substrat- und Adsorbat-Atomen erzielen. Hierbei entspricht eine Erhöhung der Wechselwirkungskräfte einer Erniedrigung der Masse der Adsorbatatome.

Es ist zu erwarten, daß physisorbierte Adsorbate, auf Grund der schwachen Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungskräfte, Adsorbatschwingungen geringer Energie hervorbringen. Für Argon physisorbiert auf Ag(111) mit (1x1) -Überstruktur konnte dies experimentell durch Gibson und Sibener nachgewiesen werden [8]. Bei $\bar{M}$ in der zweidimensionalen Brillouin-Zone betrug die Energie der Adsorbatschwingung nur 3.6meV gegenüber einer Phononenergie der Rayleigh-Schwingungsmode an der reinen Ag(111)-Oberfläche von 8.6meV [29]. Dies bedeutet zusätzlich, daß der Effekt einer Erhöhung der Phonon-

energie, verursacht durch das Massenverhältnis $\frac{M_{Ar}}{M_{Ag}} = 0.37$, durch die schwache Wechselwirkung zwischen Argon- und Silber-Atomen überkompensiert wurde.

4. Experimentelles

Oberflächenuntersuchungen an der (111)-Fläche von Platin wurden in dieser Arbeit mit hochaufgelöster Helium Streuung durchgeführt. Helium Atome thermischer Energie sind als Sonden zur Untersuchung von Oberflächenstruktur und dynamischer Eigenschaft einer Oberfläche besonders geeignet. Die Methode zeichnet sich aus, durch:

- Vernachlässigbare Eindringtiefe der He-Atome, so daß wirklich nur die Oberfläche eines Festkörpers untersucht wird (für die (111)-Oberfläche von Gold ist der Umkehrpunkt von He-Atomen, die mit einer Energie von 18meV auf die Gold-Oberfläche geschossen werden etwa eine Gitterkonstante über der ersten Atomlage [30]). Die geringe Eindringtiefe der He-Atome erklärt sich durch eine stark abstoßende und kurzreichweitige Austauschwechselwirkung, hervorgerufen durch überlappende Verteilungen der Elektronendichte [31]. Hierbei sind die äußeren Valenzelektronen besonders wirksam [32].
- Schonende Behandlung der Oberfläche, da die kinetische Energie der aufschlagenden He-Atome sehr gering (64.6 meV bei 300K Düsentemperatur) und Helium chemisch so inert ist, daß weder mechanische noch chemische Veränderungen der Oberfläche zu erwarten sind.

Die Kinematik der Streuung von He-Atomen an Einkristalloberflächen wird beschrieben durch die Gesetze zur Energie- und Impulserhaltung [1] [33] [34][35].

Energieerhaltung:

Die Energieerhaltung wird wiedergegeben durch die Beziehung:

$$E_f = E_i + E_r$$

Hierbei bezeichnet E_i , E_f die Energie des einfallenden bzw. des gestreuten He-Atoms. Der Energieübertrag zwischen He-Atom und Kristalloberfläche wird durch den Term E_r berücksichtigt. Erfolgt der Energieübertrag durch Einphonon-Prozesse so gilt: $E_r = \pm \hbar \cdot \omega(\vec{q})$ (+ Phononvernichtung, - Phononerzeugung).

Impulserhaltung:

Dem Impuls des freien He-Atoms vor und nach der Wechselwirkung mit der Kristalloberfläche wird über die de Broglie-Beziehung $\vec{p} = \hbar \cdot \vec{k}$ ein Wellenvektor $\vec{k}$ zugeordnet, der sich zerlegen läßt in seine Projektion $\vec{K}$ auf die Oberfläche und in die dazugehörige Komponente k_z senkrecht zur Oberfläche.

$$\vec{k} = (\vec{K}, k_z)$$

- Der Impulsübertrag parallel zur Kristalloberfläche $\Delta\vec{K} = \vec{K}_f - \vec{K}_i$ ergibt sich aus E_f , E_i und der Streugeometrie.

$$E_f = \frac{1}{2 \cdot m} \cdot |\vec{p}_f|^2 \quad E_i = \frac{1}{2 \cdot m} \cdot |\vec{p}_i|^2 \quad m = \text{Masse des He-Atoms}$$

Aufgrund der Translationssymmetrie der Kristalloberfläche läßt sich $\Delta\vec{K}$ nur bis auf einen zweidimensionalen reziproken Gittervektor $\vec{G}$ einer Wechselwirkung mit Phononen zuordnen.

$$\Delta\vec{K} = \vec{G} + \vec{Q}$$

- Der Impulsübertrag senkrecht zur Kristalloberfläche $\hbar \cdot \Delta k_z = \hbar \cdot (k_{fz} - k_{iz})$ erfolgt über den Masseschwerpunkt des Kristalls.

Die aus der Kinematik des Streuvorganges He-Atom $\Leftrightarrow$ Kristalloberfläche gewonnenen Daten E_i und $\vec{Q}$ führen zu einer Dispersionsrelation, wenn E_i auf einer Einphonon-Wechselwirkung mit einem Oberflächenphonon beruht. Dispersionsrelationen für Volumenphononen lassen sich mit Hilfe der He-Streuung nicht bestimmen, da aus der Kinematik des Streuvorganges vom Wellenvektor $\vec{q}$ eines Volumenphonons nur seine Projektion auf die Oberfläche bestimmt werden kann.

In einer Untersuchung von J.H. Weare [43] ist der Anteil der Mehrphononen-Prozesse gegenüber den Einphonon-Prozessen während der Wechselwirkung He-Atom $\Leftrightarrow$ Kristalloberfläche abgeschätzt worden. Der Anteil der Mehrphononen-Prozesse läßt sich vernachlässigen, wenn die folgende Bedingung erfüllt ist:

$$\frac{m}{M} \cdot \frac{E_i \cdot \cos^2 \Theta_i}{k_B} \cdot \frac{T}{\Theta_D^2} < 0.01$$

- m : Masse, gestreutes Teilchen
 M : Masse, Oberflächenatom
 E_i : Energie, einfallendes Teilchen
 Θ_i : Einfallswinkel des Teilchens bezogen auf die Flächennormale
 k_B : Boltzmann-Faktor
 T : Temperatur der Festkörperoberfläche
 Θ_D : Debye-Temperatur der Festkörperoberfläche

Nach dieser Untersuchung ist es von Vorteil, die Masse des gestreuten Teilchens m möglichst klein zu wählen, um Mehrphononen-Prozesse zu vermeiden.

Bei der Vielzahl möglicher Volumenphononbeiträge E_{ν} als Funktion von $\dot{Q}$ ist zu erwarten, daß der Volumenphononanteil zu einer breiten Verteilung in der Auftragung Anzahl der möglichen E_{ν} gegen $\dot{Q}$ führt, wobei die Verteilung durch die Zustandsdichte der Volumenphononen geprägt wird.

Durch geeignete Wahl der Experimentbedingungen und durch sorgfältige Auswertung der E_{ν} Daten als Funktion von $\dot{Q}$ lassen sich mit Hilfe der hochaufgelösten He-Streuung Dispersionskurven von Oberflächenphononen bestimmen.

Der Streuprozess an der Oberfläche wird durch das Wechselwirkungspotential He-Atom $\leftrightarrow$ Kristalloberfläche bestimmt. Für eine Metalloberfläche wird die Wechselwirkung thermischer He-Atome mit der Oberfläche dargestellt als eine Summe von anziehenden und abstoßenden Kräften. Die anziehenden Kräfte sind Polarisationskräfte oder van der Waals Kräfte, die abstoßenden Kräfte ergeben sich durch Überlappung von He-Atomen mit Oberflächenelektronen [36].

$$V(\vec{r}) = V_{ab}(\vec{r}) + V_{vdW}(\vec{r})$$

$V_{ab}(\vec{r})$: abstoßendes Potential

$V_{vdW}(\vec{r})$: anziehendes Potential

Nach N.Fishberg und J.K.Norskov [31] ist das abstoßende Potential in guter Näherung proportional zur Elektronendichte des Substrats am Ort des He-Atoms. Hieraus ergibt sich nach [30] der Ausdruck:

$$V_{ab}(\vec{r}) = U_0 \cdot \sum_i e^{-Q_c^2 \cdot \frac{(\vec{r} - \vec{R}_i)^2}{2}} \cdot e^{-\beta \cdot (z - z_i)}$$

$\vec{r}_{l=}$ ($\vec{R}_i, z$) $\vec{r}_i$: Ruhelage der Oberflächenatome
 U_0, Q_c und β sind zu bestimmende Parameter

In dem Ausdruck für $V_{ab}(\vec{r})$ ist Q_c ein Maß für die Welligkeit des abstoßenden Potentials parallel zur Kristalloberfläche, wobei großes Q_c eine große Welligkeit bedeutet. Durch β wird der Anstieg des Potentials senkrecht zur Oberfläche beschrieben.

Das anziehende Potential ergibt sich nach E.Zaremba und W.Kohn [37] durch schwache van der Waals Wechselwirkung der He-Atome mit der Metalloberfläche zu:

$$V_{vdW}(\vec{r}) = - \frac{C}{(z - z_{vdW})^3}$$

Hierbei sind C und z_{vdW} zu bestimmende Parameter.

Entsprechend einer theoretischen Arbeit von V.Bortolani et al. [38] wird die Wahrscheinlichkeit dafür, daß nach Einphonon-Wechselwirkung mit der Kristalloberfläche ein He-Atom mit einer bestimmten Energie in einen bestimmten Raumwinkel gestreut wird, durch einen differentiellen Streuquerschnitt $\frac{d^2R}{dE_f \cdot d\Omega_f}$ beschrieben. Der Theorie liegt die Bornsche Näherung mit verzerrten Wellen erster Ordnung zugrunde [39] [40] [41]. Die Theorie gilt für den experimentellen Fall, daß der spekulär reflektierte Strahl wesentlich intensiver ist als die Summe aller anderen Strahlen [42]. Diese Bedingung ist für die (111)-Fläche von Platin erfüllt, da das Intensitätsverhältnis zwischen erster Beugungsordnung und spekulär reflektiertem Strahl etwa 1 : 1300 ist.

Der differentielle Streuquerschnitt in der Einphonon Bornsche Näherung mit verzerrten Wellen erster Ordnung [38] berechnet sich zu:

$$\frac{d^2 R}{dE_f d\Omega_f} = \frac{2}{N \cdot M} \cdot \sum_{\vec{Q}, j} \frac{\sqrt{2 \cdot m \cdot E_f}}{\omega(\vec{Q}, j) \cdot |k_{iz}| \cdot |k_{fz}|^2} \cdot \left| -i \cdot \beta \cdot e_z(\vec{Q}, j) + Q \cdot e_x(\vec{Q}, j) \right|^2 \cdot e^{-2 \cdot W} \cdot e^{-\frac{Q^2}{Q_e^2}} \cdot \left| \langle \chi_{iz} \left| \frac{\partial V_0}{\partial z} \right| \chi_{fz} \rangle \right|^2 \cdot n^{\pm}(\omega(\vec{Q}, j)) \cdot \delta(\vec{K}_f - \vec{K}_i - \vec{Q}) \cdot \delta(E_f - E_i - \hbar \cdot \omega(\vec{Q}, j))$$

Hierbei bezeichnet N die Anzahldichte der Atome in der Oberfläche; M, m ist die Masse eines Oberflächen- bzw. He-Atoms. Durch $\vec{e}(\vec{Q}, j) = \left(e_x(\vec{Q}, j) e_y(\vec{Q}, j) e_z(\vec{Q}, j) \right)$ wird der normierte Auslenkungsvektor der Oberflächenatome zum Phonon mit der Frequenz $\omega(\vec{Q}, j)$ angegeben; wobei die Komponente $e_z(\vec{Q}, j)$ senkrecht zur Kristalloberfläche steht und $e_x(\vec{Q}, j)$ parallel zum Wellenvektor $\vec{Q}$ verläuft.

Durch $\left| -i \cdot \beta \cdot e_z(\vec{Q}, j) + Q \cdot e_x(\vec{Q}, j) \right|^2$ wird der Einfluß des normierten Auslenkungsvektors auf den differentiellen Streuquerschnitt beschrieben. Hieraus ergibt sich, daß reinen Scherwellen an der Kristalloberfläche (Love-Wellen) demnach der differentielle Streuquerschnitt Null zugeordnet werden muß.

Phononen sind Bose-Teilchen, sie unterliegen der Bose-Einstein Statistik. Die Anzahl der für einen Streuprozess im Mittel zur Verfügung stehenden Möglichkeiten für eine Phonon-Erzeugung bzw. Vernichtung wird durch den Bose-Faktor $n^{\pm}(\omega(\vec{Q}, j))$ beschrieben.

$$\text{Phonon-Erzeugung: } n^{+}(\omega(\vec{Q}, j)) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar \cdot \omega(\vec{Q}, j)}{k_B \cdot T}} - 1} + 1$$

$$\text{Phonon-Vernichtung: } n^{-}(\omega(\vec{Q}, j)) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar \cdot \omega(\vec{Q}, j)}{k_B \cdot T}} - 1}$$

Mit zunehmender Probenoberfläche wächst der Anteil der durch Mehrphononen-Prozesse an der Probenoberfläche gestreuten He-Atome [43], dies macht sich bemerkbar, in einer Abnahme der Intensität der elastisch gestreuten He-Atome und der durch Einphonon-Prozesse gestreute He-Atome. Die Ab-

schwächung der Intensität wird durch den Debye-Waller Faktor e^{-2W} berücksichtigt. Hierbei ist $2 \cdot W = \Delta k_z^2 \cdot \langle u^2 \rangle$ [44], wobei durch $\Delta k_z \cdot \hbar$ der Impulsübertrag des gestreuten He-Atoms senkrecht zur Oberfläche beschrieben wird und $\langle u^2 \rangle$ die mittlere quadratische Auslenkung der Oberflächenatome senkrecht zur Oberfläche angibt [44].

In einem isotropen Debye-Modell in Hochtemperaturnäherung [44] [45], d.h. $T > \Theta_D$, ergibt sich für $\langle u^2 \rangle$:

$$\langle u^2 \rangle = \frac{3 \cdot \hbar^2 \cdot k_B \cdot T}{M \cdot k_B^2 \cdot \Theta_D^2}$$

Die Oberflächen Debye-Temperatur Θ_D der (111)-Fläche wurde experimentell durch Messung der Intensität eines spekulär reflektierten LEIS-Strahls zu: $\Theta_D = 163K$ bestimmt [45]. Dies ist zu vergleichen mit dem Volumenwert der Debye-Temperatur von 234K [46]. Woraus sich ergibt, daß die mittlere Auslenkung der Oberflächenatome ca. 2-3% der Gitterkonstanten beträgt. Im Volumen des Platinkristalls ergibt sich demgegenüber im gleichen Temperaturbereich nur eine Auslenkung von ca. 1-2%.

Die in der Formel für den differentiellen Streuquerschnitt enthaltenen Matrixelemente sind abnehmende Funktionen von $\vec{Q}$ [38]. Durch χ_{iz} und χ_{fs} werden Eigenfunktionen des Systems He-Atom Kristalloberfläche beschrieben, wobei die He-Atome sich in einem Potential $V_0(z)$ bewegen, das gleich dem parallel zur Kristalloberfläche gemittelten Potential $V(\vec{r}) = V_{ob}(\vec{r}) + V_{vdW}(\vec{r})$ ist.

$$V_0(z) = V_0 \cdot e^{-\beta \cdot (z - z_0)} - \frac{C}{(z - z_{vdW})^3}$$

Die Delta-Funktionen $\delta(E_f - E_i - \hbar \cdot \omega(\vec{Q}, j))$ und $\delta(K_f - K_i - \vec{Q})$ beinhalten die Gesetze zur Energie- und Impulserhaltung für eine Einphonon-Wechselwirkung mit einem He-Atom.

Aus der Formel für den differentiellen Streuquerschnitt der Einphonon-Wechselwirkung von He-Atomen mit einer Kristalloberfläche ergibt sich, es ist von Vorteil, mit He-Atomen geringer kinetischer Energie zu arbeiten (kleiner Wert für $|k_{iz}|$). Durch streifenden Einfall der He-Atome auf die Oberfläche wird ein kleiner Debye-Waller Faktor erzielt. Die Proben temperatur beeinflusst sowohl den Bose- als auch den Debye-Waller-Faktor. Bei einer Energie des Oberflächenphonons von 10meV wächst der Bose-Faktor in dem in dieser Arbeit gewählten Temperaturbereich der Probe zwischen 200-600K um

den Faktor ≈ 9 . Im gleichen Temperaturbereich schwächt sich der Debye-Waller Faktor, bei der in dieser Arbeit benutzten 90° Streugeometrie (wird noch näher beschrieben), um den Faktor ≈ 17 ab.

Der Faktor e^{-Q^2} in der Formel für den differentiellen Streuquerschnitt ist verantwortlich für die deutliche Abnahme der Streuintensität wenn $\vec{Q}$ sich dem Rand der Brillouin-Zone nähert. Für die (111)-Fläche von Kupfer, Silber und Gold ist Q_c berechnet worden [30], wobei Q_c sich näherungsweise als gleich dem halben Abstand zwischen $\vec{\Gamma}$ und der Brillouin-Zonengrenze ergibt. Wenn für die (111)-Fläche von Platin ein ähnlicher Wert für Q_c richtig ist, ergibt sich eine Intensitätsabschwächung zur Brillouin-Zonengrenze um den Faktor ≈ 50 .

4.1 Experimentaufbau

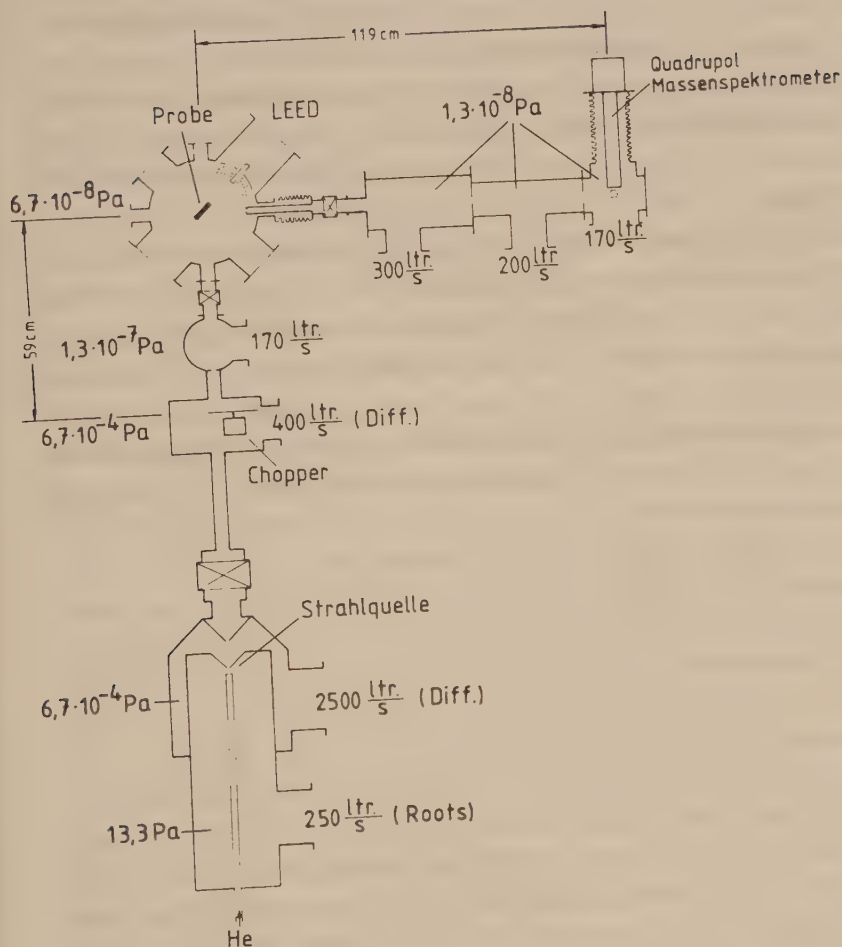


Bild 4. Aufbau einer Apparatur zur Untersuchung von elastischer und inelastischer He-Streuung an Oberflächen. Bauteile: Strahlquelle, Pumpstufen, Probenkammer, Detektor für gestreute He-Atome.

Der experimentelle Aufbau der Helium-Streuapparatur ist schematisch in Bild 4 dargestellt. Die Apparatur wurde für die in dieser Arbeit beschriebenen Experimente aufgebaut. Hierbei bestand die Aufgabe im wesentlichen darin, kommerzielle Geräte so zu modifizieren, daß sie als Bauteile einer Helium-Streuapparatur zu verwenden waren. Trotzdem war es nötig, einige Bauteile neu zu entwickeln.

Entscheidende Voraussetzung für die Untersuchung von statischen und dynamischen Eigenschaften einer Einkristalloberfläche mit Hilfe der hochaufgelösten He-Streuung ist die Erzeugung eines scharf gebündelten, intensiven und nahezu monoenergetischen He-Strahls, so daß E_i und $\vec{k}_i$ für die Streuung an der Kristalloberfläche eindeutig vorgegeben werden können, was die Deutung der Flugzeitspektren sehr vereinfacht.

Für Experimente zu dieser Arbeit wurde der He-Strahl durch Überschallexpansion von Helium-Gas in einer modifizierten Strahlquelle vom Campargue-Typ [47] erzeugt. In der Strahlquelle wird He-Gas mit einem Druck von $P_0 = 1.5 - 1.7 \cdot 10^7 \text{ Pa}$ durch eine feine Düse gepreßt (Durchmesser = $30 \mu\text{m}$) und in der Düsenkammer auf einen Druck von 10.7 Pa entspannt. Die Überschallexpansion führt zu einer Aufteilung der Geschwindigkeitsverteilung im Gas, thermisch ungerichtete Bewegung der He-Atome wird umgewandelt in eine gerichtete Bewegung. Nach der Überschallexpansion haben die He-Atome eine mittlere Strömungsgeschwindigkeit u . Diese ist eine Funktion der Gastemperatur T_0 auf der Hochdruckseite der Düse [48] [49].

$$u = \sqrt{\frac{2 \cdot \kappa}{\kappa - 1} \cdot \frac{k_B \cdot T_0}{M}} ; \quad \kappa = \frac{c_P}{c_V}$$

$$\kappa : \text{Adiabatexponent; } \kappa_{\text{Helium}} = \frac{5}{3}$$

$$u_{\text{Helium}} = \sqrt{\frac{5 \cdot k_B \cdot T_0}{M}}$$

Mit einer Gastemperatur von $T_0 = 293 \text{ K}$ ergibt sich eine kinetische Energie der He-Atome von 63 meV . Die Strahlquelle vom Typ Campargue wurde durch eine Justiereinrichtung der Düse modifiziert, die es ermöglicht, die Düse optimal auf das nachfolgende Blendensystem auszurichten, um einen intensiven He-Strahl zu erzeugen. Die Düsenkammer ist selbst wieder eine Quelle für einen He-Strahl, wobei allerdings der Druck von 13.3 Pa in der Düsenkammer nicht ausreicht, um eine Überschallexpansion in die nachfolgende Vakuumkammer zu bewirken. Dies bedeutet, es kommt zu keiner Aufteilung der Geschwindigkeitsverteilung im He-Strahl, d.h. es liegt eine, der Gas-Temperatur in der Düsenkammer

entsprechende, Maxwell-Boltzmann Geschwindigkeitsverteilung vor, die sich als He-Strahl mit einer breiten Geschwindigkeitsverteilung dem eigentlichen, intensiven He-Strahl mit seiner schmalen Geschwindigkeitsverteilung überlagert. Es ist daher sinnvoll den Gasdruck in der Düsenkammer möglichst gering zu halten, was bei einem Gaseinlaß von ca. $6.7 \cdot 10^3 \frac{\text{Pa} \cdot \text{Liter}}{\text{s}}$ $\left(1.65 \cdot 10^{21} \frac{\text{Teilchen}}{\text{s}} \right)$ in der für diese Arbeit eingesetzten Strahlquelle einen erheblichen technischen Aufwand bedeutet.

Wenn der He-Strahl mit einem Strahldurchmesser von 2mm und einer Intensität von $10^{13} \left[\frac{\text{Teilchen}}{\text{s}} \right]$ ($P_0 = 1.5 \cdot 10^7 \text{Pa}$, $T_0 = 300\text{K}$) auf die Probe trifft, hat er, durch feine Blenden geführt, drei differentiell gepumpte Vakuumkammern durchlaufen, die den Quellenarm bilden. In der mittleren Vakuumkammer ist eine Chopperscheibe angebracht, die in den He-Strahl geschoben werden kann, um den Strahl für die Flugzeitspektroskopie in Gaspakete von $5\mu\text{s}$ Dauer zu zerlegen. Die Blenden im Quellenarm, die Rotationsfrequenz und der Öffnungsspalt der Chopperscheibe sind so gewählt, daß die Durchlässigkeit des Choppers für He-Atome, aufgetragen als Funktion der Zeit, die Gestalt eines gleichschenkeligen Dreiecks besitzt. Die so erzeugte Dichteverteilung im Gaspaket ist günstig für die Auswertung von Flugzeitspektren.

Die Probe befindet sich in einem mit LEED-Optik ausgerüsteten Ultrahochvakuum-Rezipienten (UIHV-...) mit einem Basisdruck von $6.7 \cdot 10^{-8} \text{Pa}$. Über Dosierventile kann die Probenkammer kontrolliert mit Reinstgasen geflutet werden (Sauerstoff 99.998%, Wasserstoff 99.999%).

Ein Teil der von der Kristalloberfläche gestreuten He-Atome wird von dem aus drei differentiell gepumpten, durch kleine Blendenöffnungen miteinander verbundenen, UIHV-Rezipienten bestehenden Detektorarm aufgefangen und mit Hilfe eines im Ionenzählbetrieb arbeitenden und auf geringes Rauschen hin optimierten Quadrupol-Massenspektrometer detektiert. Eine wesentliche Quelle für Störsignale aus dem Massenspektrometer war der dem Quadrupol-Massenfilter nachgeschaltete Sekundärelektronen-Vervielfacher (SEV) als Ionendetektor. Es war entscheidend für eine deutliche Verringerung der Störsignale (verringert um den Faktor 10) den SEV in einem möglichst geringen Umgebungsdruck zu halten. Dies bedeutete insbesondere den SEV nahezu frei in einem großzügig bemessenen Gehäuse einzubauen, damit die durch Ionen- bzw. Elektronenbeschuß von den Dynodenblechen abgetragene Teilchen schnell abgepumpt werden konnten. Der Umgebungsdruck in der Nähe des SEV betrug ca. $1.3 \cdot 10^{-8} \text{Pa}$. Insgesamt besaß das He-Detektorsystem, bestehend aus einem Quadrupol-Massenspektrometer mit nachgeschalteter Zähl elektronik, einen dynamischen Bereich von $5 \cdot 10^6$ bezogen auf ein Signal/Rausch-Verhältnis von 1. Der Detektorarm hat einen Öffnungswinkel von $\pm 0.15^\circ$ für gestreute He-Atome.

Die Flugzeit konnte mit einer Zeitauflösung von $1\mu s$ bestimmt werden. Bei einer Flugstrecke von 1780mm und einer Strahlenergie von 63meV bedeutete dies eine Energieauflösung von $\pm 0.1meV$. Das Signal/Rausch-Verhältnis der Flugzeitspektren wurde verbessert, indem über eine Vielzahl von unter gleichen Experimentbedingungen aufgenommenen Spektren gemittelt wurde (bis zu $6 \cdot 10^6$ Spektren). Dies wurde in einem Vielkanalanalysator vom Typ Nicolet 1170 durchgeführt.

Quellenarmseele und Detektorarmseele stehen senkrecht aufeinander und schneiden sich auf der Kristalloberfläche. Die Probe kann um eine Achse, die senkrecht zu Quellenarm- und Detektorarmseele steht und durch deren Schnittpunkt geht, mit Hilfe eines Schrittmotors über ein spielfreies "Harmonic-Drive-Getriebe" mit einer Winkelauflösung von $3.3 \cdot 10^{-3}^\circ$ in einem Winkelbereich von $\pm 180^\circ$ gedreht werden. Es ist möglich, den Kristall um eine Achse zu kippen ($\pm 45^\circ$), die in der Ebene von Quellenarmseele und Detektorarmseele liegt und durch deren Schnittpunkt verläuft. Der Kippwinkel wird mit γ bezeichnet.

Der Platin-Einkristall kann mit Hilfe einer flüssig-Stickstoff-Kühlung, einer Widerstandsheizung und mittels eines Reglers auf Temperaturen zwischen 120K und 1400K mit einer Genauigkeit von $\pm 2K$ eingestellt werden. Seine Temperatur wird durch ein an den Pt-Einkristall punktgeschweißtes Thermoelement gemessen.

Ein im Rahmen dieser Arbeit entwickelter und patentierter Probenhalter [50], der zusätzlich zu den zwei erwähnten Drehachsen noch eine dritte, orthogonal zu den anderen stehende, Drehachse besitzt, konnte für die vorliegenden Experimente noch nicht eingesetzt werden.

Durch Quellenarm- und Detektorarmseele wird die Streuebene aufgespannt. Die Winkel Θ_i und Θ_f sind der Einfallswinkel und Ausfallswinkel der He-Atome, sie werden gemessen gegen die Projektion der Flächennormale der Kristalloberfläche auf die Streuebene, wobei die Flächennormale ihren Ursprung im Schnittpunkt von Quellenarm und Detektorarm hat. Es gilt $(\Theta_i + \Theta_f) = 90^\circ$.

Die Flugzeitspektren erlauben, in Verbindung mit dem Energiesatz, den Energietransfer E_u zwischen den He-Atomen und der (111)-Oberfläche von Platin zu bestimmen. Durch Einbeziehung der Streugeometrie ergibt sich, jetzt in Verbindung mit Energie- und Impulserhaltung, der Impulsübertrag parallel zur Kristalloberfläche.

Als Pumpsystem für ein ölfreies UHV, bei gleichzeitigem hohen Kompressionsverhältnis für Helium, hat sich in der hier beschriebenen Apparatur eine Anordnung von Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteter Diffusionspumpe bewährt.

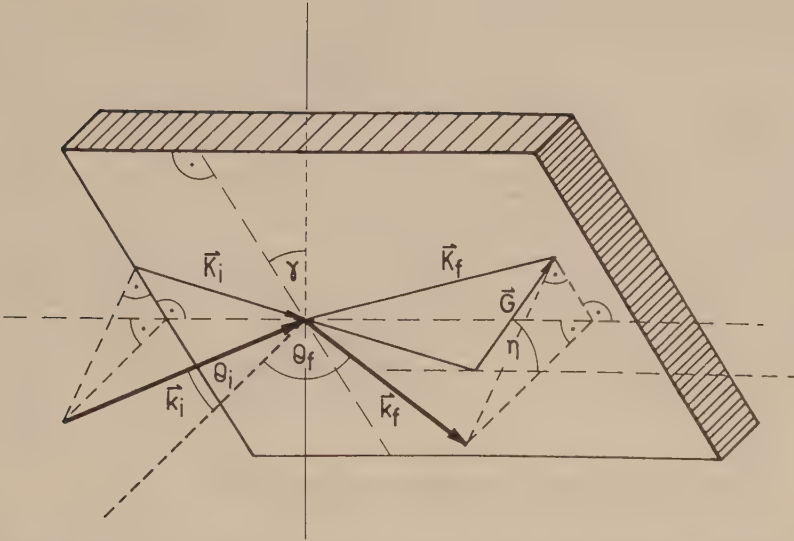


Bild 5. Beschreibung der Streugeometrie für elastische Streuung von He-Atomen an Oberflächen. Die beiden dick eingetragenen Pfeile beschreiben den einfallenden und einen gebeugten He-Strahl.

Elastische Streuung:

Bild 5 zeigt die Streugeometrie für den Fall der elastischen Streuung, d.h. $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f| = k$. Die Kristall-Orientierung kann durch Drehungen um zwei aufeinander senkrecht stehende Achsen verändert werden, die jeweiligen Drehwinkel werden durch Θ_i und γ beschrieben. Der reziproke Gittervektor des zweidimensionalen Translationsgitters wird gekennzeichnet durch seinen Betrag und einen Winkel η . Der Winkel η wird gegen eine Gerade gemessen, die in der Kristallebene verläuft und parallel zur Schnittlinie von Kristalloberfläche und Streuebene liegt.

Zwischen den Größen $G, \eta, k, \gamma, \Theta_i, \Theta_f$ bestehen einfache Beziehungen, die sich aus Energie- und Impulssatz sowie der Streugeometrie ergeben.

$$G \cdot \sin \eta = k \cdot \sin \gamma \cdot (\cos \Theta_f + \cos \Theta_i)$$

$$G \cdot \cos \eta = k \cdot (\sin \Theta_f - \sin \Theta_i)$$

$$\Theta_i + \Theta_f = \Omega \quad (\Omega = 90^\circ)$$

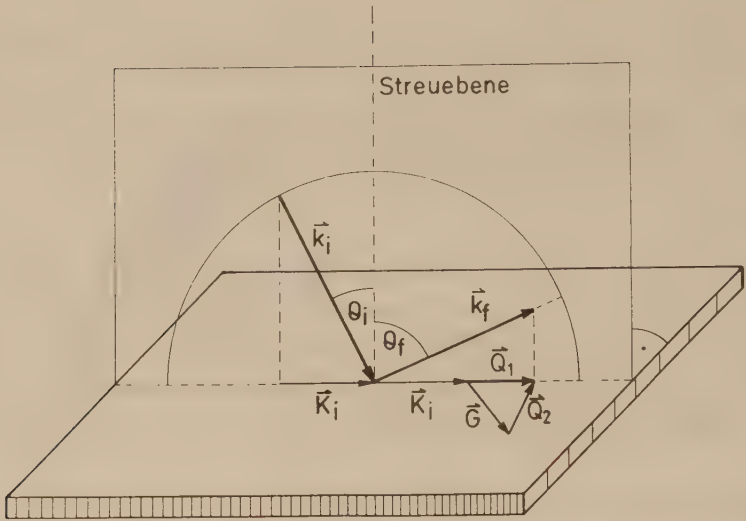


Bild 6. Streugeometrie bei inelastischer He-Streuung an Oberflächen. Der einfallende He-Strahl und der inelastisch gestreute Strahl spannen die Streuebene auf. Die Streuebene steht hier senkrecht auf der Kristalloberfläche.

Inelastische Streuung:

Inelastische He-Streuung an der Pt-Oberfläche wird in dieser Arbeit mit einer Streugeometrie durchgeführt, bei der Einfallsebene und Streuebene identisch sind. Die Einfallsebene wird aufgespannt durch die Flächennormale der Kristalloberfläche und durch die Quellenarmseele. Bild 6 verdeutlicht die Streugeometrie und zeigt, daß einem Energieübertrag E_{tr} nicht eindeutig ein Oberflächenphonon-Wellenvektor $\vec{Q}$ zugeordnet werden kann, da sowohl $\vec{Q}_1$ als z.B. auch $\vec{Q}_2 + \vec{G}$ zu dem beobachteten Energieübertrag führen können.

Mit Hilfe von Energie- und Impulssatz läßt sich E_{tr} als Funktion von $K_f - K_i$ darstellen ($\vec{K}_f$ und $\vec{K}_i$ können in der gewählten Streugeometrie als Skalare behandelt werden).

$$E_{tr} = E_i \cdot \left(\frac{\sin^2 \Theta_i}{\sin^2 \Theta_f} - 1 \right) + \hbar \cdot (K_f - K_i) \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot E_i}{m}} \cdot \frac{\sin \Theta_i}{\sin^2 \Theta_f} + \left(\hbar \cdot \frac{(K_f - K_i)^2}{2 \cdot m} \cdot \frac{1}{\sin^2 \Theta_f} \right)$$

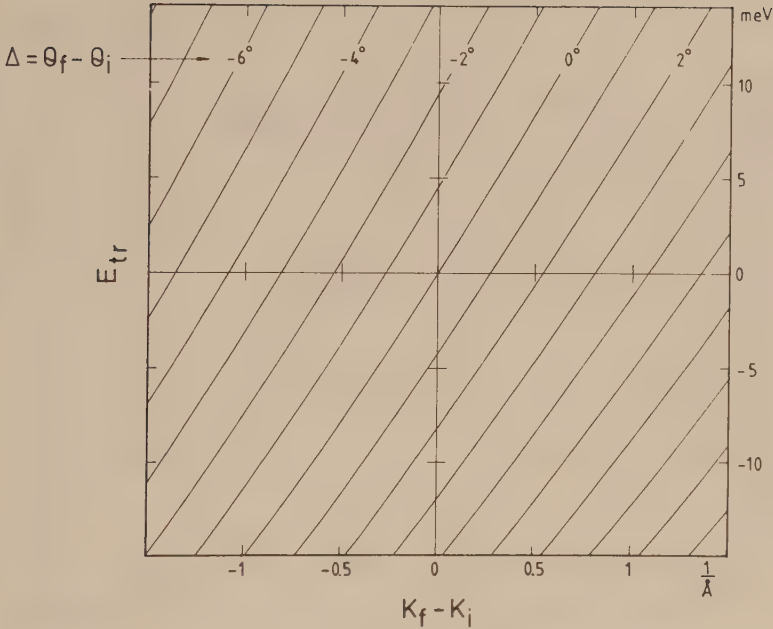


Bild 7. E_{tr} als Funktion von $(K_f - K_i)$, $E_i = 63 \text{ meV}$, $(\Theta_i + \Theta_f) = 90^\circ$, $\Delta = (\Theta_f - \Theta_i)$

Dies ermöglicht eine Auftragung von E_{tr} als Funktion von $(K_f - K_i)$ dargestellt in Bild 7, bei vorgegebenem Parameter $\Delta = (\Theta_f - \Theta_i)$ und einer Energie des einfallenden He-Atoms von $E_i = 63 \text{ meV}$. In der Auftragung wurde die Randbedingung $(\Theta_i + \Theta_f) = 90^\circ$ aus der Streugeometrie berücksichtigt.

In Bild 8 ist ein Flugzeitspektrum eines spekulär von einer Pt(111) Oberfläche (220K Proben temperatur) reflektierten He-Strahls, mit einer Zeitauflösung von $1 \mu\text{s}$, wiedergegeben. Die Signalbreite in Höhe der halben maximalen Intensität beträgt $13 \mu\text{s}$. Unter Berücksichtigung der Signalbreite, wie sie vom Chopper vorgegeben wird, und mit der Annahme elastischer Reflexion an der Pt(111)-Oberfläche, ergibt sich die Geschwindigkeitsverteilung im He-Strahl zu $\frac{\Delta v}{v_M} \approx 1\%$ (v_M kennzeichnet das Maximum in der Geschwindigkeitsverteilung). Zum Vergleich ist auf der Hochdruckseite der Düse $\frac{\Delta v}{v_M} \approx 115\%$.

Mit der Annahme, daß Signale im Flugzeitspektrum mit einer Genauigkeit von $\pm 2 \mu\text{s}$ bestimmt werden können, bei einem Öffnungswinkel des Detektorarms von $\pm 0.15^\circ$ und einer Energie des einfallenden He-Strahls von 65 meV (Düsenteperatur $T_D = 29^\circ\text{C}$), wird die Energie- und Impulsauflösung bestimmt. In dieser Arbeit wird wegen der besseren Energieauflösung ausschließlich der Bereich der Pho-

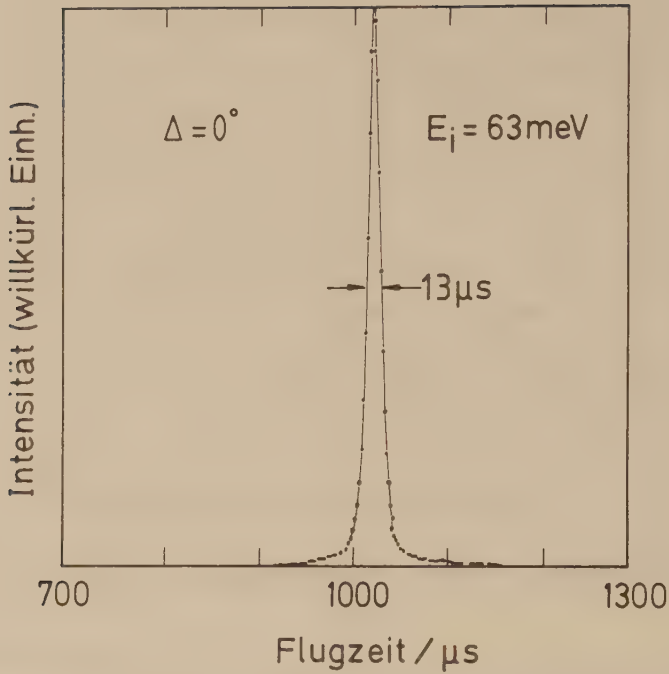


Bild 8. Flugzeitspektrum eines spekulär von einer Pt(111) Oberfläche reflektierten He-Strahls. Energie des He Strahls 63 meV, Proben temperatur 220 K, Zeitauflösung 1 μs.

non-Erzeugung in Bild 7 betrachtet, d.h. $E_{tr} < 0$. In dem in Bild 7 dargestellten Bereich, der durch die Bedingung $E_{tr} < 0$ weiter eingeschränkt wird, ergibt sich eine Energieauflösung von $\pm 0.4 \text{ meV}$ parallel zu den Kurven $\Lambda = \text{konstant}$. Die Änderung des Wellenvektors ($K_f - K_i$) kann mit einer Genauigkeit von $\pm 0.05 \frac{1}{\text{\AA}}$ bestimmt werden.

4.2 Probenpräparation

Die in dieser Arbeit beschriebenen Experimente an der (111)-Fläche von Platin wurden an Kristallen durchgeführt, die selbst im Labor hergestellt wurden. Vormaterial für die Kristallherstellung war Platindraht der Qualität "physikalisch rein" der Firma Degussa. Das Herstellungsverfahren ist ähnlich dem von Czochralski beschriebenen, jedoch tiegelfrei für die Schmelze. Hierbei wird ein Platindraht an einem Ende aufgeschmolzen, bis ein Tropfen aus flüssigem Metall am Drahtende hängt. Draht und Tropfen werden dann langsam aus dem Schmelzbereich gezogen. Die Platin-Schmelze erstarrt, wobei die Erstarrungsfront vom Drahtende aus durch die Schmelze wandert. Das Drahtende ist durch Rekristallisation bei Temperaturen in Nähe der Pt-Schmelztemperatur sehr grobkristallin. In der Regel liegt deshalb am Drahtende nur ein einzelner Saatkristall vor, so daß die Pt-Schmelze als Einkristall erstarrt [51]. Platin kann mit Hilfe einer H_2 , O_2 -Flamme oder aber auch, wie im vorliegenden Fall, durch induktive Heizung in einem elektromagnetischen Hochfrequenzfeld (330kHz) geschmolzen werden. Das Hochfrequenzfeld erlaubt, bei geeigneter Wahl der Spulengeometrie zur Einkopplung des HRF-Feldes in die Platin Probe, die Pt-Schmelze elektromagnetisch zu levitieren [52]. Hierdurch wird es möglich, sehr viel größere Pt-Einkristalle herzustellen, als etwa bei einer frei am Drahtende hängenden, nur durch die Oberflächenspannung gehaltenen Schmelze.

Die weiteren Schritte der Probenpräparation waren die Orientierung des Pt-Einkristalls mit Hilfe von Röntgenstrahlen, hier dem Laue-Verfahren in Rückstrahlanordnung. Des weiteren die Zerteilung des Pt-Einkristalls mit einer Funkenerosionssäge um die gewünschte (111)-Oberfläche von Platin freizulegen und anschließendes Schleifen und Polieren der Oberfläche. Die Orientierung der (111)-Oberfläche von Platin wurde mit 0.2° Genauigkeit eingestellt. Nach Abschluß der mechanischen Bearbeitung wurde der Platinkristall in siedendem Königswasser geätzt. Die Endbehandlung der Pt-Oberfläche außerhalb des UHV-Systems erfolgte mit einer im Sauerstoffüberschuß betriebenen H_2 , O_2 -Flamme durch Erhitzen der Pt-Oberfläche bis dicht unterhalb des Schmelzpunktes. Dies ist ein Arbeitsgang, der auch als Flammenpolieren bezeichnet wird.

Innerhalb des UHV-Systems wurde der Kristall, gemäß einer Standardprozedur [53][54] [55], einigen Sauerstoff-Begasungszyklen ausgesetzt. Ein Zyklus bestand aus einer 15 Minuten dauernden Begasung mit $1.3 \cdot 10^{-4}$ Pa Sauerstoff bei 1100K Proben temperatur nach dem Abpumpen auf $1 \cdot 10^{-7}$ Pa wurde der Kristall dann 15 Minuten auf 1300K gehalten.

Fünf bis sechs derartiger Zyklen reichten aus, um die (111)-Oberfläche von Platin so zu präparieren, daß der auftretende scharf gebündelte He-Strahl spekulär reflektiert wurde.

Eine gut präparierte reine (111)-Oberfläche von Platin zeichnet sich durch einen intensiven, spekulär reflektierten He-Strahl aus [56] [57]. Ein Maß für die Ausdehnung ungestörter periodischer Strukturen an der Kristalloberfläche ist die Aufweitung eines He-Strahls nach Reflexion an der Oberfläche [58]. Der an der reinen Pt(111)-Oberfläche spekulär reflektierte He-Strahl zeigte keine mit der Winkelauflösung dieser Apparatur nachweisbare Aufweitung des ursprünglichen He-Strahlkegels. Der Öffnungswinkel des Strahlkegels wird durch die Geometrie der Blenden im Quellenarm bestimmt. Mit der Annahme, daß die Aufweitung des He-Strahlkegels $\Delta\Theta_f$ kleiner oder gleich der Winkelauflösung der Apparatur von $3.3 \cdot 10^{-3}^\circ$ ist, läßt sich mit Hilfe der Formel $\Delta\Theta_f \approx \frac{\lambda}{L \cdot \cos \Theta_f}$ [58] die typische Ausdehnung (L) ungestörter periodischer Strukturen auf der (111)-Oberfläche von Platin abschätzen. Mit der de Broglie Wellenlänge der He-Atome von $\lambda = 0.57\text{\AA}$ führt dies zu einem Wert für L von $L > 240\text{\AA}$. Der Abstand nächster Nachbarn an der (111)-Oberfläche von Platin beträgt $2.62\text{\AA}$.

4.3 Die reine (111)-Oberfläche von Platin

Platin ist ein wichtiger Werkstoff für Katalysatoren. Seine katalytische Wirkung auf den Verlauf einer chemischen Reaktion erfolgt über die Oberfläche (heterogene Katalyse). Hochaufgelöste He-Streuung an der Pt-Oberfläche kann bestehende Untersuchungen der Pt-Oberfläche durch eine Aussage über die dynamischen Eigenschaften ergänzen und damit beitragen, die herausragenden Eigenschaften der Pt-Oberfläche zu verstehen. Die dynamischen Eigenschaften der Pt-Oberfläche werden wie die dynamischen Eigenschaften des Kristallvolumens durch eine Dispersionsrelation der Phononen beschrieben. Mit Hilfe der Neutronenstreuung wurde von D.H.Dutton und B.N.Brockhouse [17] die Dispersionsrelation der Volumenphononen bestimmt. Hierbei zeigte sich eine Kohn-Anomalie in der Dispersionsrelation (wird näher erklärt). Es stellt sich die Frage, ob eine Auswirkung der Kohn-Anomalie auf die Dispersionsrelation der Oberflächenphononen zu beobachten ist. Gleichzeitig dient die Untersuchung der reinen (111)-Oberfläche von Platin auch als Referenzmessung für nachfolgende Untersuchungen an der mit Sauerstoff Adsorbat bedeckten Pt(111)-Oberfläche.

In einem Festkörper kann sich ein gedachtes elektrisches Störpotential, von dem hier eines seiner Fourier-Komponenten in der Form

$$\delta V(\vec{r}, t) = V_{\vec{q}, \omega} \cdot e^{i \cdot \vec{q} \cdot \vec{r}} \cdot e^{i \omega \cdot t} + \text{konjugiert Komplexes}$$

betrachtet werden soll, auf Grund der Abschirmung durch bewegliche Ladungsträger nur in einer veränderten Form real ausbilden [59]. Ein Maß für die Veränderung des gedachten Störpotentials ist die Dielektrische Funktion (D.F.) $\epsilon(\vec{q}, \omega)$. Die D.F. ist abhängig von Wellenlänge und Frequenz der gedachten Störung. Durch eine Funktion

$$\delta U(\vec{r}, t) = U_{\vec{q}, \omega} \cdot e^{i \cdot \vec{q} \cdot \vec{r}} \cdot e^{i \omega \cdot t} + \text{konjugiert Komplexes}$$

wird das durch ein gedachtes Störpotential $\delta V(\vec{r}, t)$ letztlich hervorgerufene Potential beschrieben, wobei $V_{\vec{q}, \omega}$ und $U_{\vec{q}, \omega}$ über die D.F. verbunden sind. Es gilt:

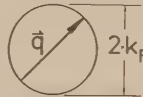
$$U_{\vec{q}, \omega} = \frac{V_{\vec{q}, \omega}}{\epsilon(\vec{q}, \omega)}$$

Gitterschwingungen erzeugen durch die Bewegung von Ladungsträgern ein elektrisches Störpotential. Im Vergleich zur Schwingungsdauer einer Gitterschwingung finden Elektronen sehr schnell ihre neue Gleichgewichtsposition, wenn sich die Abstände der Atome voneinander als Folge einer Gitterschwingung ändern. Die D.F. kann somit in adiabatischer Näherung bestimmt werden, d.h. $\epsilon = \epsilon(\vec{q})$.

Wird für die elektronische Struktur des Festkörpers das Modell eines freien Elektronengases angenommen, so zeigt die D.F. $\epsilon(\vec{q})$ in der Ableitung nach $\vec{q}$ eine Singularität, wenn die Bedingung

$$|\vec{q}| = 2 \cdot k_F$$

k_F : Radius der Fermi-Kugel im reziproken Raum



erfüllt ist [59]. Es ist zu erwarten, daß eine derart ausgezeichnete Stelle in der D.F. $\epsilon(\vec{q})$ sich an der gleichen Stelle im reziproken Raum auch in der Dispersionsrelation der Phononen bemerkbar macht, da die Wechselwirkung der Atome im Festkörper durch die D.F. beeinflusst wird. Eine derartige Auswirkung auf die Dispersionsrelation der Phononen wird als Kohn-Anomalie bezeichnet [60].

Der Begriff Kohn-Anomalie läßt sich für Festkörper verallgemeinern, für die das freie Elektronengas-Modell nicht angewendet werden kann. Eine Kohn-Anomalie tritt in der Dispersionsrelation der Volu-

menphononen für einen bestimmten Wellenvektor $\vec{q}$ im reziproken Raum immer dann auf, wenn $\vec{q}$ Bereiche der Fermi-Fläche verbindet. Sie ist um so ausgeprägter für einen bestimmten Wellenvektor $\vec{q}$, je ausgedehnter die Bereiche der Fermi-Fläche sind, die durch $\vec{q}$ verbunden werden können. Kohn-Anomalien in der Dispersionsrelation der Volumenphononen wurden experimentiell für Blei, Palladium und Platin [17][62] [61] nachgewiesen. Platin zeigt eine Kohn-Anomalie in der durch T_1 gekennzeichneten Dispersionsrelation einer der beiden transversalen Schwingungsmoden zwischen den Punkten Γ und K des reziproken Gitters bei $|\vec{q}| \approx 0.8 \frac{1}{\text{\AA}}$. Der T_1 -Dispersionszweig besitzt die kleinste Volumenphonon-Energie zwischen den Punkten Γ und K. Die Punkte Γ und K liegen auf einer Geraden parallel zu einer (111)-Fläche von Platin in [110]-Richtung.

Es liegt nahe, die Dispersionsrelation der Oberflächenphononen der (111)-Oberfläche von Platin in [110]-Richtung zu bestimmen, um mögliche Anomalien mit der Volumenphonon-Anomalie des T_1 -Dispersionszweiges vergleichen zu können.

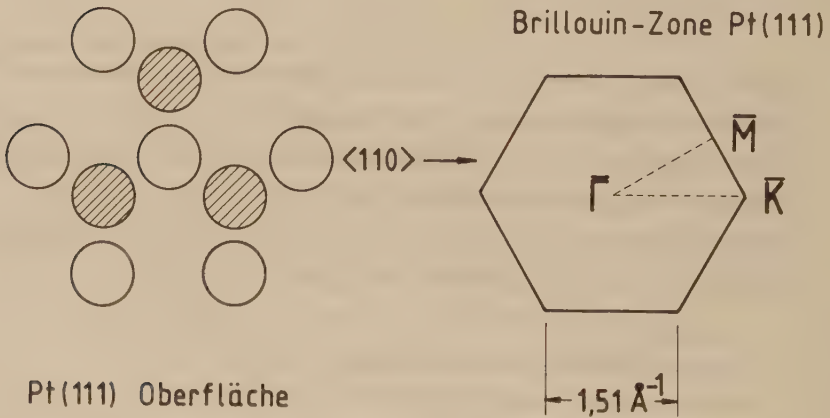


Bild 9. Reales Gitter und zugehörige zweidimensionale Brillouin-Zone der (111)-Oberfläche von Platin. Offene Kreise: Platin-Oberflächenatome, schraffierte Kreise: Platin-Atome der zweiten Schicht.

Bild 9 zeigt das reale Gitter und die zugehörige zweidimensionale Brillouin-Zone der (111)-Oberfläche von Platin. In dieser Arbeit wird die Dispersionsrelation der Oberflächenphononen entlang der in [110]-Richtung weisenden Strecke zwischen den Punkten Γ und K des reziproken Gitters bestimmt.

Die azimuthale Orientierung des Kristalls erfolgte außerhalb der UHV-Kammer mit Hilfe der Laue-Technik in Rückstrahlanordnung. Innerhalb der UHV-Kammer wurde die Orientierung mit Hilfe der elastischen He-Streuung überprüft, indem die Streuwinkel der höheren Beugungsordnungen der elastisch gestreuten He-Atome bestimmt wurden. Höhere Beugungsordnungen sind an der sauberen (111)-Oberfläche von Platin von geringer relativer Intensität, da die dichtest gepackte Oberfläche von Platin für He-Streuung nur eine sehr geringe laterale Welligkeit aufweist. Adsorption einer (1x1)-Wasserstoff-Überstruktur auf Pt(111) bei 160K Proben temperatur verstärkt die Welligkeit [63], womit gleichzeitig auch die relative Intensität der elastisch gestreuten höheren Beugungsordnungen deutlich anwächst, so daß die Streuwinkel leicht vermessen werden können. Die Orientierung der Platin-Oberfläche wurde innerhalb der UHV-Kammer an dem System (1x1)H/Pt(111) überprüft. Die [110]-Richtung der betrachteten Kristalloberfläche konnte mit einer Genauigkeit von 0.3° parallel zu Streuebene ausgerichtet werden.

Inelastische He-Streuexperimente zur Bestimmung der Dispersionsrelation der Oberflächenphononen der reinen Pt(111)-Oberfläche wurden bei einer Proben temperatur von 220K durchgeführt. Jedes Streuexperiment wurde vorbereitet durch eine kurzzeitige Erhitzung des Platinkristalls auf 1000K unter UHV-Bedingungen ($8 \cdot 10^{-8}$ Pa). Strahlquelle und Strahl sind für diese Experimente gekennzeichnet durch einen Helium-Eingangsdruck von 170bar mit einer Strahlenergie von 63meV und einer gemessenen Geschwindigkeitsverteilung des spekulär reflektierten He-Strahls von $\frac{\Delta v}{v} = 1.2\%$ (volle Breite in halber Höhe des Maximums), was einer Energieauflösung von 1.4meV entspricht.

Bild 10 zeigt eine Serie von Flugzeitspektren, aufgenommen mit unterschiedlichen Streugeometrien. Die durch Pfeile gekennzeichneten Maxima werden als das Ergebnis von Oberflächenphonon-Wechselwirkung der Pt(111) Oberfläche mit den gestreuten He-Atomen in Form von ein-Phonon-Übergängen interpretiert. Mit Hilfe der in Kapitel 4.1 angegebenen Formeln läßt sich aus den Flugzeitspektren in Verbindung mit der jeweiligen Streugeometrie die Dispersionsrelation der Oberflächenphononen bestimmen.

In Bild 11 ist die gemessene Dispersionsrelation der Oberflächenphononen der (111)-Oberfläche von Platin dargestellt [64], wobei die Phononenenergie als Funktion des Wellenvektors aufgetragen wurde. Die eingetragenen Meßpunkte beziehen sich ausschließlich auf inelastische Streuprozesse, die zur Erzeugung von Oberflächenphononen führten, da diese, im Vergleich zu den Signalen die zu einer Phonon-Vernichtung gehören, eine bessere Energieauflösung zeigen. Neben den Dispersionsrelationen der Oberflächenphononen ist in Bild 11 auch die T_1 -Dispersionsrelation der Volumenphononen eingetra-

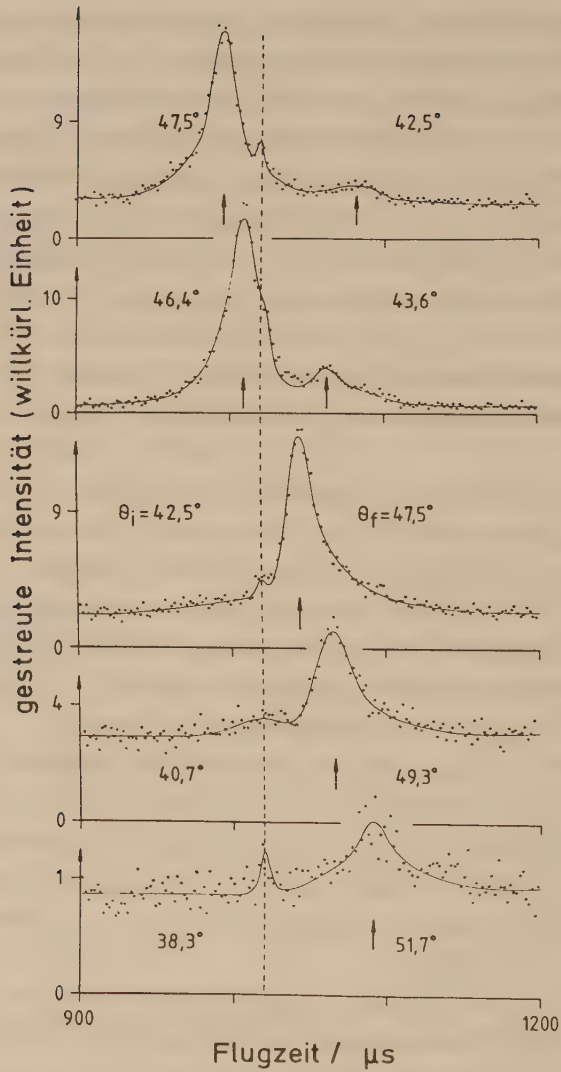


Bild 10. Flugzeitspektren aufgenommen an einer (111)-Oberfläche von Platin. Azimuth Orientierung in [110] Richtung Proben temperatur 220K, He-Strahlenergie 63meV. Pfeile markieren inelastische Signale. Die gepunktete vertikale Linie markiert die Position der elastisch gestreuten He-Atome. Dünne Linie: Kurvenanpassung durch eine Summe von Maxwell-Funktionen.

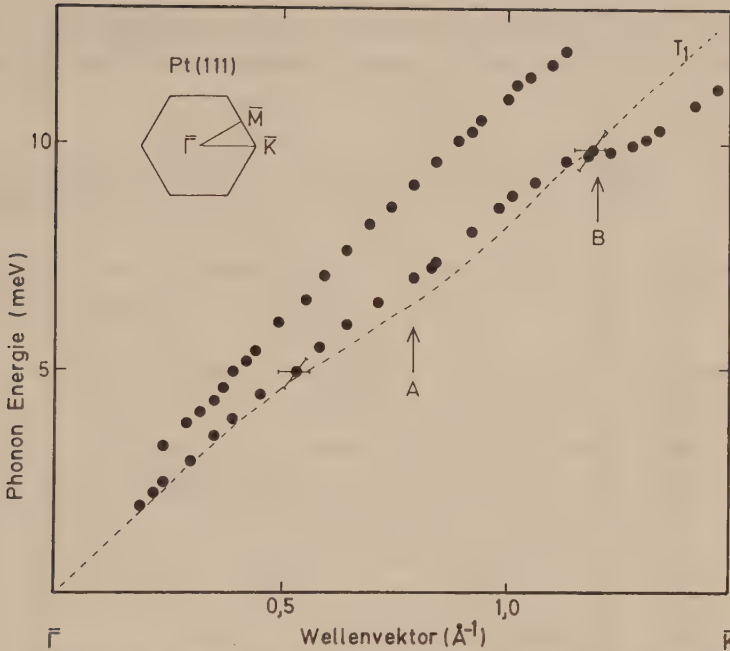


Bild 11. Reduzierte Zone Darstellung der Dispersionsrelation der Oberflächenphononen der reinen (111)-Oberfläche von Platin bei 200K Prohibittemperatur. Punkte: Dispersionsrelation der Oberflächenphononen. Die Pfeile A und B markieren die Position von Anomalien im unteren Oberflächenphononenzweig (Rayleigh-Phonon). Gestrichelte Linie: Dispersionsrelation der Volumenphononen (T_1 -Phonon-Zweig, gemessen von Dutton und Mitarbeiter [17]. Die Dispersionsrelation zeigt eine Volumenphonon-Anomalie in der Nähe von Pfeil A). Fehlerbalken sind eingetragen.

gen. Dieser Zweig ist gekennzeichnet durch Schwingungsenergien die größer oder gleich der unteren Energie-Begrenzung des Kontinuums der Volumenphononen in der zweidimensionalen Brillouin-Zone sind.

In Bild 12 ist die von Dutton et al. [17] berechnete Zustandsdichte der Volumenphononen als Funktion der Phononenergie aufgetragen. Im Energiebereich von 0-11.9meV zeigt die Zustandsdichte kein relatives Maximum. Dies bedeutet, in dem angegebenen Energiebereich wird die Auswertung der Flugzeitspektren nach Oberflächenphononen nicht durch Beiträge von Volumenphononen erschwert. Gegebenenfalls können Beiträge der Volumenphononen allerdings auch an Hand der fehlenden Wellenvektorabhängigkeit erkannt werden. Oberflächenphononen an der reinen Pt(111)-Oberfläche sind im Energiebereich von 0-12.1meV bestimmt worden, wobei nur ein Meßpunkt eine Phononenergie größer als 11.9meV besaß.

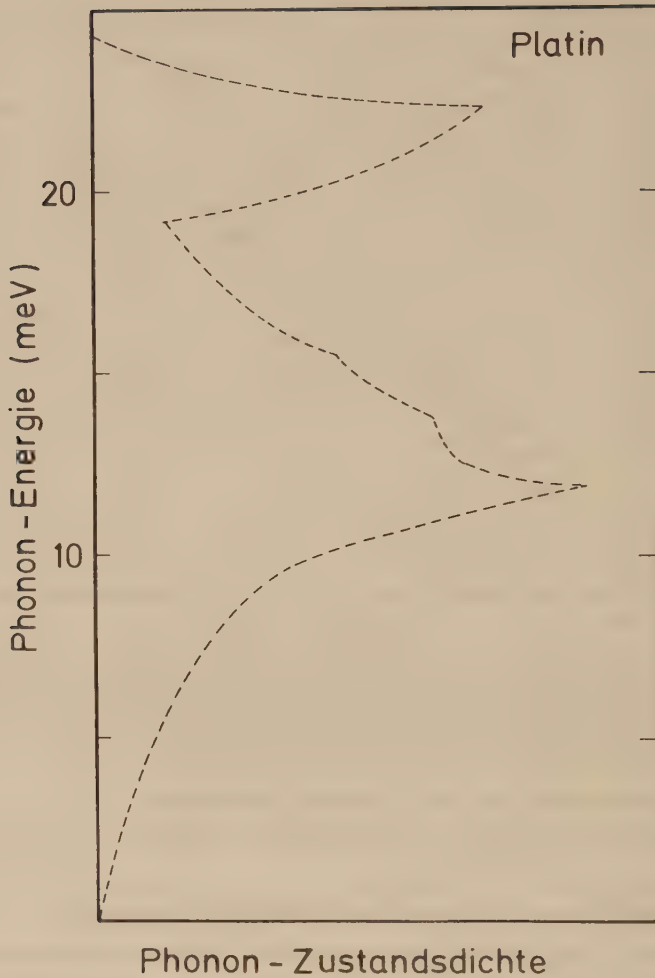


Bild 12. Zustandsdichte der Volumenphononen von Platin aufgetragen gegen die Phononenergie, nach einer Berechnung von Dutton et al. [17].

Die in dieser Arbeit zum erstenmal gemessene Dispersionsrelation der Oberflächenphononen der reinen (111)-Oberfläche von Platin führt zu drei wesentlichen Beobachtungen:

1. Neben der erwarteten Dispersionsrelation der Rayleigh-Schwingung (unterer Dispersionszweig) existiert ein zweiter Dispersionszweig höherer Energie innerhalb des Kontinuums der Volumenphononen.
2. Die Dispersionrelation der Rayleigh-Mode zeigt zwei, durch die Pfeile A und B gekennzeichnete, Anomalien.
3. Die Dispersionrelation der Rayleigh-Mode verläuft in einem ausgedehnten Bereich der Brillouin-Zone durch das Kontinuum der Volumenphononen.

Der unter 1. beschriebene zusätzliche Dispersionszweig wurde bereits bei früheren Messungen an den (111)-Oberflächen der Metalle Kupfer, Silber und Gold beobachtet [29] [65] [66]. Nach einer Interpretation von Bortolani et al. [15] handelt es sich hierbei um Oberflächenschwingungen mit ausgeprägt longitudinalem Charakter. Hierbei ist die Auslenkung der Oberflächenatome im wesentlichen parallel zur Oberfläche in Richtung des Wellenvektors $\vec{Q}$. Daher stammt auch die Bezeichnung "longitudinale Resonanz" für diesen Zweig der Dispersionsrelation der Oberflächenphononen.

In der Beschreibung der dynamischen Eigenschaften eines Kristallgitters mit Oberfläche durch Parametrisierung der Kraftkonstanten (siehe Kapitel 3.1) entwickelt sich die "longitudinale Resonanz" aus dem longitudinalen Dispersionszweig der Volumenphononen. Dies geschieht durch Reduzierung der radialen Kraftkonstante nächster Nachbarn α zwischen den Atomen in der ersten Atomlage der (111)-Oberflächen von Kupfer, Silber und Gold bezogen auf den Wert im Kristallvolumen. Entsprechendes gilt auch für die (111)-Oberfläche von Platin.

In Bild 13 ist die Dispersionsrelation der Oberflächenphononen für die (111)-Oberfläche von Platin in Theorie und Experiment dargestellt. Die Modellrechnung zur Bestimmung der Dispersionsrelation der Oberflächenphononen geht auf V. Bortolani et al. zurück. Das Modell für den Platin-Einkristall mit (111)-Oberfläche besteht aus einem Scheibenkristall, aufgebaut aus 90 Pt(111)-Schichten. Zur Beschreibung der dynamischen Eigenschaften wurden Zentralkraftkonstanten bis zu sechsten nächsten Nachbarn und Winkelkraftkonstanten bis zu zweiten nächsten Nachbarn verwendet. Die Auswahl der Kraftkonstanten erfolgte so, daß mit zyklischen Randbedingungen auch senkrecht zur Oberfläche die gemessene Dispersionsrelation der Volumenphononen [17] durch das Modell reproduziert wurde. Die Dispersionsrelationen in Bild 11 wurden ohne zyklische Randbedingungen senkrecht zur Oberfläche und damit unter Einbeziehung der Oberfläche, berechnet. Die experimentell ermittelte "longitudinale Resonanz"

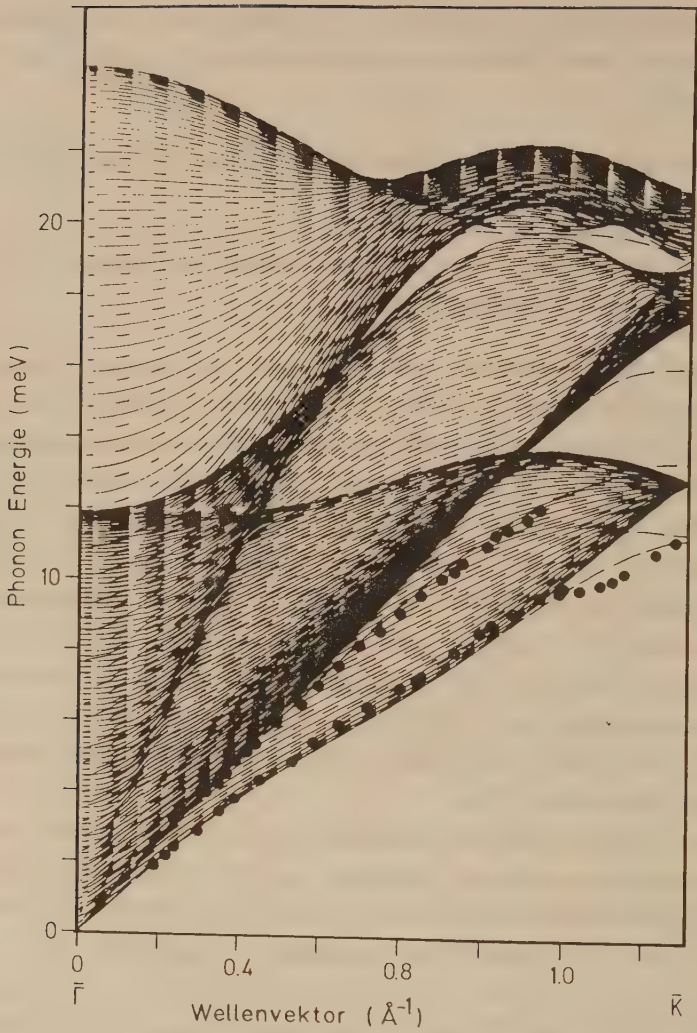


Bild 13. Theorie und Experiment der Dispersionsrelation der Oberflächenphononen von Platin. Die gefüllten Punkte sind experimentell ermittelte Werte der Dispersionsrelation der Oberflächenphononen. Die theoretisch ermittelten Dispersions-Zweige stützen sich auf ein Kristallmodell aufgebaut aus 90 Schichten, ohne zyklische Randbedingungen senkrecht zur Oberfläche [15].

wird dann zusätzlich zur Dispersionsrelation der Rayleigh-Mode reproduziert, wenn die radiale Kraftkonstante zwischen nächsten Nachbarn für die Atome in der Oberflächenschicht im Vergleich zum Wert im Volumen um 61% reduziert wird [15].

Die zweite Beobachtung - Anomalien in der Dispersionrelation der Rayleigh-Mode gekennzeichnet durch A und B - wird für A in Bild 11 als Auswirkung der Volumenphonon-Anomalie auf die Oberfläche interpretiert. Die Anomalie A wird im gleichen Bereich der zweidimensionalen Brillouin-Zone beobachtet, wie die Kohn-Anomalie im T_1 -Zweig der Dispersionsrelation der Volumenphononen. Die Eindringtiefe der Rayleigh-Oberflächenschwingung in den Kristall ist proportional zu $\approx \frac{1}{Q}$ (Q : Betrag des Wellenvektors in der zweidimensionalen Brillouin-Zone). Offenbar ist im Wellenvektor-Bereich der Anomalie A die Eindringtiefe der Rayleigh-Mode noch groß genug, um Eigenschaften des Volumenkrystals zu übernehmen.

Die durch B gekennzeichnete zweite Anomalie bei $Q \approx 1.2 \text{ \AA}^{-1}$ in der Dispersionsrelation der Rayleigh-Mode findet in der Dispersionrelation der Volumenphononen keine Entsprechung. Da sie sich im letzten Viertel der Brillouin-Zone mit entsprechend geringer Eindringtiefe befindet, wird sie als reiner Oberflächeneffekt interpretiert.

Die dritte Beobachtung - Dispersionsrelation der Rayleigh-Oberflächenschwingung im Volumenphonon Kontinuum - gibt Anlaß zu der Vermutung, daß die Bindungskräfte in der Oberfläche größer sind als die entsprechenden Werte im Volumen des Kristalls [27]. Im Zusammenhang mit der ersten Beobachtung und deren Interpretation sowie unter Berücksichtigung der Eigenschaften einer Rayleigh-Oberflächenschwingung (Kapitel 3.2) läßt sich vermuten, daß die Kraftkonstante senkrecht zur Kristalloberfläche an der Oberfläche verstärkt ist. Vergleichbares zu der hier beschriebenen "dritten Beobachtung" konnte an den (111)-Oberflächen von Silber und Gold nicht nachgewiesen werden [66].

4.4 Die (111)-Oberfläche von Platin mit Sauerstoff Adsorbat

Chemisorbierter Sauerstoff auf Platin ist Zwischenzustand vieler durch Platin katalysierter Reaktionen, wie z.B. der Ammoniakoxydation nach Ostwald zur Produktion von Salpetersäure oder der millionenfache Einsatz in Katalysatoren zur Entgiftung der Abgase von Verbrennungsmotoren. Hierbei ist der Einfluß der Chemisorption auf die Bindungskräfte in der Oberfläche, und damit auf die Dispersionsrelation der Oberflächenphononen, weitgehend unbekannt.

Vor diesem Hintergrund erscheint es lohnend, das System Platin/Sauerstoff auch mit Hilfe der He-Streuung zu untersuchen.

Ausgangspunkt für die Untersuchung der (111)-Oberfläche von Platin mit Sauerstoff-Adsorbat war ein einfaches Experiment. Die saubere Pt(111) Oberfläche wurde bei tiefen Temperaturen (130K) mit Sauerstoff beladen ($1.3 \cdot 10^{-4}$ Pa O₂, Begasungsdauer: 25 Min.) und anschließend die Proben temperatur mit einer konstanten Aufheizrate von $0.24 \frac{\text{K}}{\text{s}}$ erhöht, wobei gleichzeitig die Intensität des spekulär reflektierten He-Strahls aufgezeichnet wurde. Während der Aufheizphase wurde in der Probenkammer ein Druck von $1.3 \cdot 10^{-7}$ Pa aufrechterhalten. In Bild 14 ist die relative Intensität des spekulär reflektierten He-Strahls als Funktion der Proben temperatur aufgetragen. Unterhalb der Desorptionstemperatur von Sauerstoff, die bei etwa 600K liegt [67] [68], sind in Bild 14 zwei deutliche Maxima bei 360K und 470K zu erkennen.

Es lag nahe, die beobachteten Maxima mit geordneten Strukturen von Sauerstoff auf Pt(111) in Verbindung zu bringen, zumal das Maximum bei 360K in einem Temperaturbereich liegt, wo die bekannte Sauerstoff $p(2 \times 2)$ Überstruktur auf Pt(111) beobachtet wird [67][69].

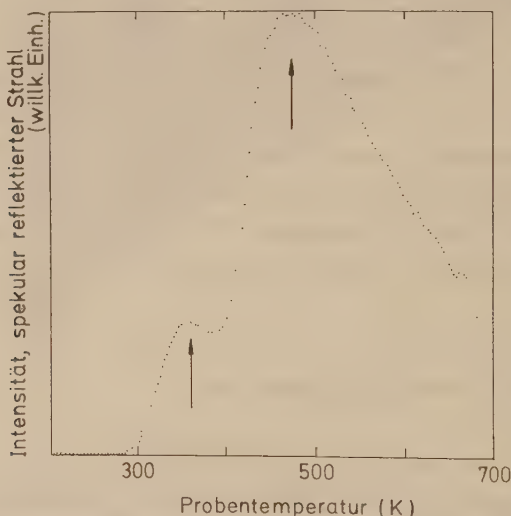


Bild 14. Intensität des spekulär reflektierten He-Strahls als Funktion der Proben temperatur, aufgenommen während der Aufwärmphase der Platin-Probe, nachdem die (111)-Oberfläche von Platin bei tiefen Temperaturen (130K) mit Sauerstoff beladen wurde. Zwei deutliche Intensitätsspitzen sind zu erkennen.

4.4.1 Die (111) Oberfläche von Platin mit Sauerstoff (1×1)-Überstruktur

Angeregt durch das in Kapitel 4.4 beschriebene Experiment wurde das System Sauerstoff auf Pt(111) bei 540K Proben temperatur untersucht (eine Begründung dafür, daß nicht bei 470K Proben temperatur untersucht wurde, erfolgt später). Alle in dieser Arbeit hierzu beschriebenen Experimente wurden durch die gleiche Probenvorbereitung eingeleitet. Die Probe wurde unter UHV-Bedingungen ($9.3 \cdot 10^{-8}$ Pa) auf 1000K erhitzt und nach 10 Minuten, gegen Ende der Heizperiode, einer Sauerstoff-Atmosphäre von $4 \cdot 10^{-5}$ Pa ausgesetzt, in der die Probe schließlich innerhalb von 8 Minuten auf 540K abgekühlt wurde.

Die Strukturbestimmung der auf Pt(111) adsorbierten Sauerstoff- Schicht wurde mittels elastischer He-Streuung durchgeführt. Für diese Experimente wurde die Probenkammer auf $4 \cdot 10^{-5}$ Pa Sauerstoff-Atmosphäre geflutet. Wasserstoff- und Kohlenmonoxid-Restgase in der UHV-Kammer tragen durch chemische Reaktion adsorbierten Sauerstoff von der Pt(111) Oberfläche ab [70]. Die Sauerstoff-Atmosphäre in der Probenkammer bewirkt, daß Adsorbatverluste an der Oberfläche von Platin ersetzt werden und somit die Meßzeit nicht mehr durch Wasserstoff- und Kohlenmonoxid-Restgase in der Probenkammer begrenzt ist. Es wird eine stabile Sättigungsschicht des Adsorbats aufgebaut.

In Bild 15 sind die Ergebnisse der elastischen He-Streuung an der (111)-Oberfläche von Platin mit und ohne Sauerstoff-Adsorbat zusammengestellt. Die Präparation der Pt(111) Oberfläche mit Sauerstoff-Adsorbat für Messungen bei 320K Proben temperatur erfolgte wie bei der Präparation für 540K Proben temperatur, nur daß die Platinprobe nach dem Erhitzen bis auf 320K abgekühlt wurde. Auch die He-Streuexperimente an der mit Sauerstoff-Adsorbat bedeckten (111)-Oberfläche von Platin bei 320K Proben temperatur wurden in einer $4 \cdot 10^{-5}$ Pa Sauerstoff-Atmosphäre durchgeführt. Die gefüllten Punkte in Bild 15 Teil a) sind Gitterpunkte des reziproken Gitters zur (111)-Oberfläche von Platin. Kreuze kennzeichnen die zusätzlichen Punkte im reziproken Gitter, wie sie durch eine $p(2 \times 2)$ Überstruktur auf Pt(111) hervorgerufen werden.

In den Teilbildern b) bis f) von Bild 15 ist die Intensität der gestreuten He-Atome entlang der Strecken A und B im zweidimensionalen reziproken Gitter aufgetragen. Die einzelnen Beugungsordnungen sind gekennzeichnet.

Teilbild b) gehört zu einer reinen Pt(111) Oberfläche mit 300K Proben temperatur. Die Teilbilder c) bis f) beziehen sich auf eine Pt(111) Oberfläche mit adsorbiertem Sauerstoff, mit 320K Proben temperatur für die Teilbilder c), d) und 540K Proben temperatur für die Teilbilder e), f).

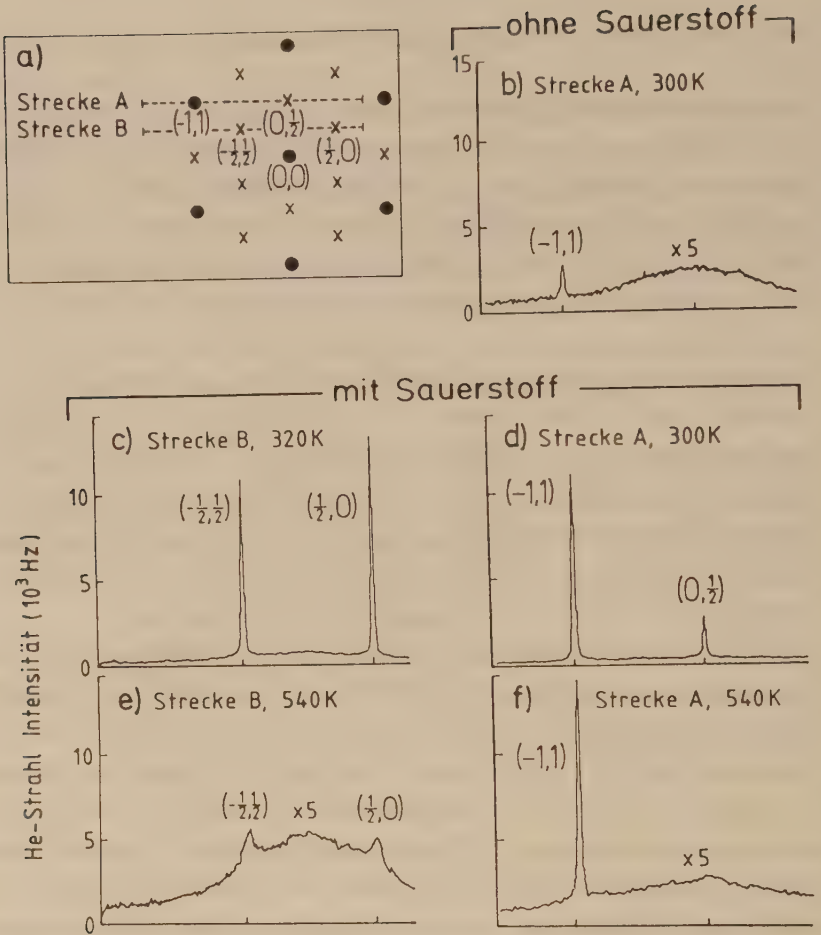


Bild 15. Helium Beugungsmuster mit und ohne Sauerstoff-Adsorbat entlang der $\bar{1}, \bar{K}$ Richtung. a) Strecke A und B im zweidimensionalen reziproken Gitter b) Beugungsmuster entlang der Strecke A an der reinen Pt(111) Oberfläche bei 300K Proben temperatur c), d), e) und f) Beugungsmuster entlang der Strecke A oder B bei 320K oder 540K Proben temperatur der Pt(111) Oberfläche mit Sauerstoff-Adsorbat.

Bei 320K Proben temperatur zeigt die (111)-Oberfläche von Platin mit Sauerstoff-Adsorbat die erwartete, aus der Literatur bekannte, $p(2 \times 2)$ -Überstruktur [69] [67] [71] im Beugungsspektrum der elastischen He-Streuung. Eine Erhöhung der Proben temperatur auf 540K schwächt die Intensität der zu den

(1×1)-Reflexen bei 320K hinzugekommenen p(2×2)-Reflexe. Gleichzeitig bleiben aber die (1×1)-Beugungsreflexe erhalten. Ein Vergleich des Beugungsspektrums der reinen Pt(111) Oberfläche bei 300K Proben­temperatur mit dem der Pt(111) Oberfläche mit Sauerstoff-Adsorbat bei 540K Proben­temperatur zeigt, bei der höheren Proben­temperatur ein um den Faktor 7 intensiveren (-1,1)-Beugungsreflex an der (111)-Oberfläche von Platin.

Die Ergebnisse der Experimente mit elastischer He-Streuung werden für die Pt(111) Oberfläche mit adsorbiertem Sauerstoff bei 540K Proben­temperatur durch eine (1×1)-Sauerstoff-Überstruktur interpretiert, wobei Reste einer p(2×2)-Überstruktur vorhanden sind. Es war überraschend zu sehen, daß der Sauerstoff-Bedeckungsgrad der (111)-Oberfläche von Platin von $\frac{1}{4}$ Monolage bei 320K Proben­temperatur auf nahezu eine volle Monolage bei 540K Proben­temperatur anwächst, zumal Sauerstoff ab etwa 600K Proben­temperatur von der Pt(111)-Oberfläche desorbiert. Dies wurde hier zum erstenmal beobachtet und es ist kein weiteres System mit ähnlichen Eigenschaften bekannt. Experimente zeigten, daß die Reste von p(2×2)-Überstruktur bei einer zunächst gewählten Proben­temperatur von 470K, auf Grund des in Kapitel 4.4 beschriebenen Experiments, ausgeprägter vorhanden waren als bei 540K. Deshalb wurden die He-Streuexperimente an (1×1)O/Pt(111) bei 540K Proben­temperatur durchgeführt. Um die Schlußfolgerungen aus den Experimenten mit elastischer He-Streuung zu erhärten, wurden an der Pt(111)-Oberfläche mit Sauerstoff-Adsorbat bei 540K Proben­temperatur Wasserstoff-Titrationsexperimente durchgeführt.

Als Maß für die Sauerstoffbedeckung diente die Intensität des gebeugten He-Strahls der Ordnung (-1,1), die offensichtlich von der Sauerstoff-Bedeckung abhängt. In Bild 16 ist ein Wasserstoff-Titrationsexperiment an der mit Sauerstoff-Adsorbat bedeckten Oberfläche von Platin bei 540K Proben­temperatur dokumentiert. Nach dem Abpumpen der Sauerstoff-Atmosphäre aus der Probenkammer wurde die Probenkammer etwa 10 Sekunden später mit Wasserstoffgas geflutet. Die zunächst konstante Intensität des gebeugten He-Strahls der Ordnung (-1,1) nahm augenblicklich mit dem Einsatz der Wasserstoff-Begasung ab.

Bei konstanter Wasserstoff-Begasung verringerte sich die Intensität des gebeugten He-Strahls linear mit der Zeit, bis eine Intensität wie an der reinen Pt(111)-Oberfläche erreicht war. Diese Beobachtung wird so interpretiert, daß durch die Begasung mit Wasserstoff offenbar das Sauerstoff-Adsorbat von der Pt(111) Oberfläche abgetragen wird. Die lineare Abnahme der Intensität des gebeugten He-Strahls bei konstantem Druck der Wasserstoff-Atmosphäre in der Probenkammer zeigt, daß die Abtragsrate

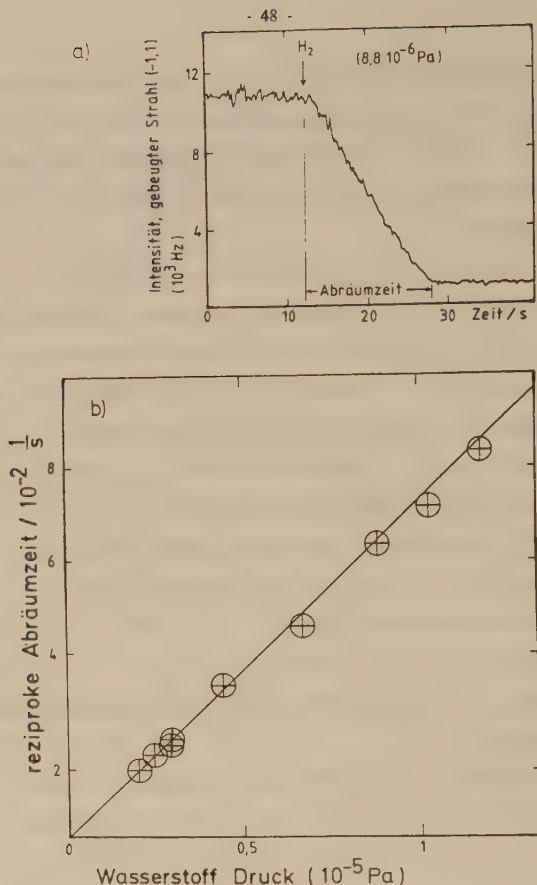


Bild 16. a) Typische Verringerung der Intensität des (-1,1) Beugungsreflexes in elastischer He Streuung durch Wasserstoff-Begasung der mit Sauerstoff bedeckten Pt(111)-Oberfläche bei 540K Proben temperatur. b) Zusammenstellung der Ergebnisse der Wasserstoff- Titrationsexperimente einer mit Sauerstoff-Adsorbat bedeckten Pt(111)-Oberfläche bei 540K Proben temperatur. Reziproke Abraumzeit als Funktion des Drucks der Wasserstoff-Atmosphäre. Zum Vergleich ist das Ergebnis einer Berechnung (durchgezogene Linie) eingetragen. Die Berechnung wurde durchgeführt unter den Voraussetzungen Reaktionsrate = 1 und eine Monolage Sauerstoff-Adsorbat zu Beginn des Titrationsexperiments.

unabhängig von der Sauerstoff-Bedeckung ist und die Geschwindigkeit der Sauerstoff Abtragung durch die Auftreffrate der Wasserstoff-Moleküle auf die (111)-Oberfläche von Platin bestimmt wird.

Unter den Voraussetzungen, daß

1. die (111)-Oberfläche von Platin bei 540K Proben temperatur mit einer Monolage Sauerstoff-Adsorbat bedeckt ist,

2. jedes aus der Gasphase auf die (111)-Oberfläche von Platin treffende Wasserstoff-Molekül mit einem adsorbiertem Sauerstoff-Atom zu Wasser reagiert (Reaktionsrate = 1), das dann bei 540K Proben temperatur sofort desorbiert [72] [73],

läßt sich bei vorgegebenem Druck und vorgegebener Temperatur der Wasserstoff-Atmosphäre in der Probenkammer, die Abräumzeit berechnen. Abräumzeit ist hier die Zeit, die nötig ist, um von der Pt(111) Oberfläche mit Hilfe von Wasserstoff das Sauerstoff-Adsorbat abzutragen.

In Bild 16 Teil b) ist die reziproke Abräumzeit als Funktion des Drucks der Wasserstoff-Atmosphäre in der Probenkammer aufgetragen. Mit Hilfe der kinetischen Gastheorie läßt sich die Anzahl der auf eine Oberfläche pro Flächen- und Zeiteinheit treffenden Wasserstoff-Moleküle als Funktion von Druck und Temperatur bestimmen (durchgezogene Linie). Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung; gleichwohl kann hieraus nicht auf das Vorhandensein einer Monolage Sauerstoff-Adsorbat auf Pt(111) bei 540K Proben temperatur zu Beginn des Titrationsexperimentes geschlossen werden, da eine geringere Bedeckung mit Sauerstoff durch eine Reaktionsrate kleiner als 1 für die Wasserstoff-Sauerstoff Reaktion kompensiert werden kann. In der Literatur [74] werden Reaktionsraten von 0.7 für die Wasserstoff-Sauerstoff Reaktion an einer Pt-Folie mit vornehmlicher (111)-Orientierung an der Oberfläche bei 295K Proben temperatur berichtet. Bei höheren Temperaturen ist eine höhere Reaktionsrate zu erwarten, auf Grund der dann größeren Beweglichkeit adsorbierter Atome [75]. Eine Reaktionsrate von nahezu 1 erscheint deshalb bei 540K Proben temperatur plausibel. Die Wasserstoff-Titrationsexperimente sind kompatibel mit der Interpretation einer (1×1) -Überstruktur aus Sauerstoff-Atomen auf Pt(111) bei 540K Proben temperatur, abgeleitet aus den Experimenten mit elastischer He-Streuung. Sie begründen auch die gewählte Experimentbedingung von $4 \cdot 10^{-5}$ Pa Sauerstoff-Atmosphäre in der Probenkammer zur Aufrechterhaltung einer adsorbierten Sauerstoff-Schicht auf Pt(111), was auf Grund der großen Reaktivität der Wasserstoff-Restgas-Atmosphäre mit auf Platin adsorbiertem Sauerstoff notwendig ist.

Vermutungen, daß sich als Zwischenzustand während der Wasserstoff-Titration der mit (1×1) -Sauerstoff-Adsorbat bedeckten Pt(111) Oberfläche eine $p(2 \times 2)$ -Überstruktur von Sauerstoff ausbildet, konnten experimentell nicht bestätigt werden. Im Experiment wurde die Intensität der gestreuten He-Atome aus Richtung des dann zu erwartenden $\left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ Beugungsreflexes während der Wasserstoff-Begasung aufgezeichnet. Die Intensität der gestreuten He-Atome änderte sich während der Wasserstoff Begasung nicht. Auf Grund der Experimente läßt sich vermuten, daß das Sauerstoff-Adsorbat auf Pt(111) bei 540K

Probentemperatur, bei Bedeckungen von weniger als einer Monolage Inseln aus Sauerstoff-Atomen auf der Platin-Oberfläche mit (1×1) -Überstruktur bildet.

Nach Identifizierung der (1×1) -Überstruktur von Sauerstoff auf Pt(111) bei 540K Probentemperatur wurden die dynamischen Eigenschaften des Systems $(1 \times 1)\text{O}/\text{Pt}(111)$ in Form von Dispersionsrelationen der Oberflächenphononen durch inelastische He-Streuung untersucht. In Bild 17 ist eines der Flugzeit-spektren abgebildet deren Auswertung Meßpunkte der Dispersionsrelation der Oberflächenphononen ergibt.

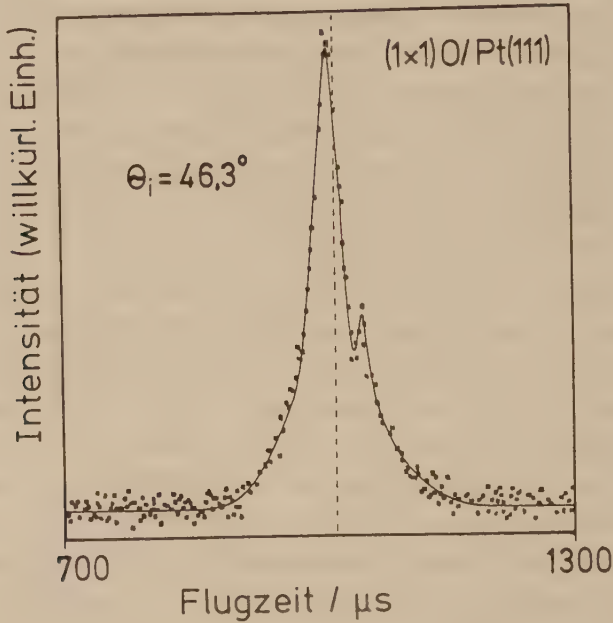


Bild 17. Flugzeitspektrum der inelastischen Helium-Streuung an $(1 \times 1)\text{O}/\text{Pt}(111)$ entlang $[110]$ -Azimuth. Probentemperatur 540K, Energie des He-Strahls 60meV. Zwei Spitzen inelastisch gestreuter He-Atome sind sichtbar. Die gestrichelte vertikale Linie markiert die Position der elastisch gestreuten He-Atome. Dünne Linie: Kurvenanpassung, Summe von Maxwell-Funktionen.

Eine Zusammenfassung der Auswertungen aller Flugzeitspektren ergab eine Dispersionsrelation, wie sie in Bild 18 in der Auftragung Wellenvektor $|\vec{Q}|$ gegen die Phononenenergie zwischen den Punkten $\bar{\Gamma}$ und $\bar{K}$ der zweidimensionalen Brillouinzone dargestellt ist [76].

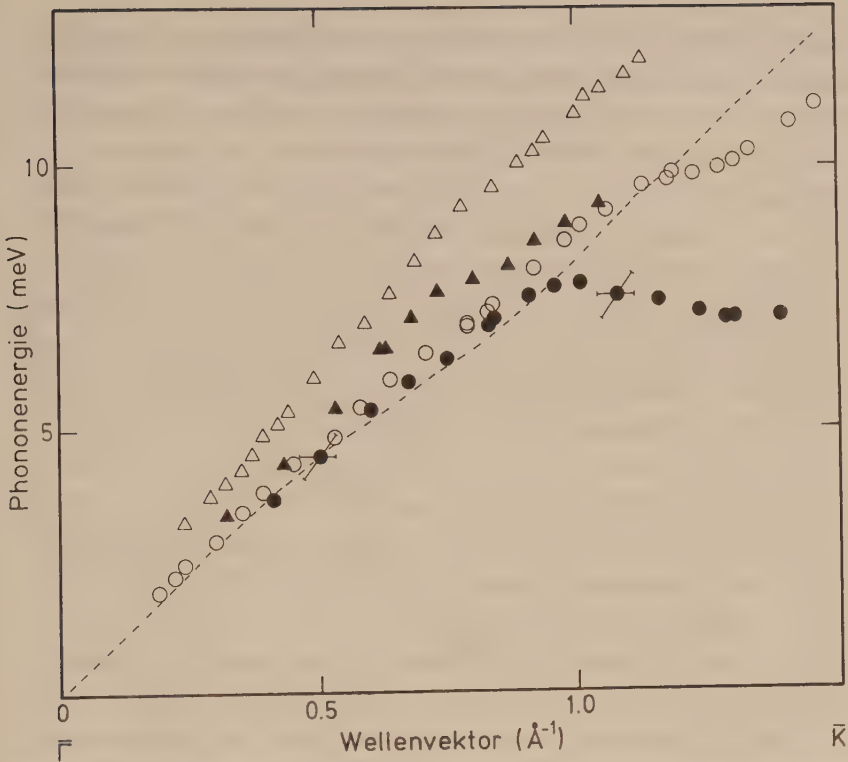


Bild 18. Reduzierte Zone Darstellung der Dispersionsrelation der Oberflächenphononen von Platin zwischen $\bar{\Gamma}$ und $\bar{K}$ mit und ohne Sauerstoff Adsorbat.
a) offene Symbole, reine Pt(111) Oberfläche bei 220K Proben temperatur
b) gefüllte Symbole, (111)-Oberfläche von Platin mit (1x1) -Sauerstoff-Überstruktur bei 540K Proben temperatur
Kreise: Rayleigh-Mode; Dreiecke: longitudinale Resonanz

Wie schon in Kapitel 4.3 beschrieben, wurden wegen der besseren Energieauflösung nur Meßpunkte in die Dispersionsrelation eingetragen, die auf Erzeugung von Oberflächenphononen zurückzuführen sind. Neben der Dispersionsrelation der Oberflächenphononen der (1x1)O/Pt(111) Oberfläche ist in Bild 18 zum Vergleich die entsprechende Dispersionsrelation der reinen Pt(111) Oberfläche, gemessen bei 220K Proben temperatur, eingetragen [64].

Die Dispersionsrelation der Oberflächenphononen des Systems (1x1)O/Pt(111) zeigt, wie auch schon bei der reinen Pt(111) Oberfläche, zwischen $\bar{\Gamma}$ und $\bar{K}$ zwei Dispersionszweige, die wiederum einer Rayleigh-Mode (unterer Zweig) und einer longitudinalen Resonanz (oberer Zweig) zugeordnet werden.

Beide Schwingungsmoden sind Oberflächenschwingungen des Platin Substrats, da die Dispersionsrelationen der Schwingungen des Sauerstoff-Adsorbats auf Grund des $\frac{O}{Pt}$ Massenverhältnisses von 0.08 und der Pt-O Grundschiwingung von 59.9 meV [67] zu höheren Energien der Phononen hin abspalten [28] (siehe Kapitel 3.3). Die Dispersionsrelation der Oberflächenphononen der Pt(111) Oberfläche mit Sauerstoff Adsorbat wird im Vergleich zur reinen Pt(111) Oberfläche zu geringeren Energien der Oberflächenphononen abgesenkt, d.h. sie werden weicher. Die Absenkung der Energie der Oberflächenphononen der Pt(111) Oberfläche durch chemisorbierte Adsorbate wurde hier zum erstenmal beobachtet. Es liegt hier kein Temperatureffekt vor, wie durch inelastische He-Streuung an der reinen Pt(111) Oberfläche bei 540K Proben temperatur nachgeprüft werden konnte. Eine Interpretation hierfür besteht darin, daß die Energie der Oberflächenphononen abgesenkt wird, und zwar durch den Einfluß des Sauerstoff-Adsorbates auf die Kraftkonstanten zwischen den Oberflächen-Atomen. Sauerstoff wirkt als Elektronen Akzeptor an der (111)-Oberfläche von Platin. Dies ist eine Schlußfolgerung aus dem Anwachsen der Austrittsarbeit an der (111)-Oberfläche von Platin durch Sauerstoff-Adsorbat [77]. In Experimenten mit UV-Photoemission [74] konnte gezeigt werden, daß Sauerstoff-Adsorbat auf der (111)-Oberfläche von Platin eine Verringerung der Zustandsdichte für sp-Elektronen nahe der Oberfläche bewirkt. In einem von V.Heine und L.D.Marks entwickelten Modell [78] wird die Wechselwirkung der Pt-Atome untereinander durch zwei Gruppen von Kräften bestimmt, die sich im Gleichgewicht kompensieren. Die eine Gruppe beschreibt abstoßende Kräfte zwischen den Pt-Atomen, verursacht durch Wechselwirkungen zwischen den lokalisierten d-Elektronen Schalen. Die andere Gruppe von Kräften wird hervorgerufen durch delokalisierte sp-Elektronen, die für anziehende Kräfte zwischen den Pt-Atomen verantwortlich sind. Delokalisierte Elektronen wirken hier wie Klebstoff zwischen den sich abstoßenden d-Elektronenschalen. Eine Reduzierung der sp-Elektronen Dichte nahe der Pt(111) Oberfläche sollte in diesem Modell zu einer Reduzierung der anziehenden Kräfte, und damit zu Oberflächenphononen geringerer Energie, führen.

Es ist bemerkenswert, daß die Energieerniedrigung der Oberflächenphononen im wesentlichen nur im äußeren Drittel der Brillouin-Zone auftritt. Dies wird verständlich, zum einen auf Grund der Eindringtiefe der Rayleigh-Mode, die im Zentrum der Brillouin-Zone sehr viel größer ist als am Rande, wo sie nur einige Atomlagen tief eindringt. Zum anderen beginnt die Dispersionsrelation der Rayleigh-Mode in einem Bereich der Brillouin-Zone weich zu werden, der einer Wellenlänge von $\approx 6\text{\AA}$ entspricht. Dies ist etwa gleich dem doppelten Abstand nächster Nachbaratome von 2.77Å in [110]-Richtung des Platinkristalls. Bei dieser Wellenlänge bewegen sich nächste Nachbaratome in der Pt(111) Oberfläche in

entgegengesetzte Richtungen, d.h. laterale Wechselwirkungskräfte werden bei transversalen Schwingungen senkrecht zur Oberfläche entscheidend. Dies ist in qualitativer Übereinstimmung mit dem Modell der Abschwächung von sp-Bindungskräften durch Sauerstoff-Adsorbat.

4.4.2 Die (111)-Oberfläche von Platin mit Sauerstoff $p(2 \times 2)$ -Überstruktur

Das seit langem aus der Literatur bekannte System Sauerstoff auf Pt(111) mit $p(2 \times 2)$ -Überstruktur [67] [69] wurde bei 420K Proben temperatur untersucht. Die Vorbereitung der Probe erfolgte wie in Kapitel 4.4.1 beschrieben. Alle Messungen wurden wiederum in einer auf $4 \cdot 10^{-5}$ Pa Sauerstoff-Atmosphäre gefluteten Probenkammer durchgeführt.

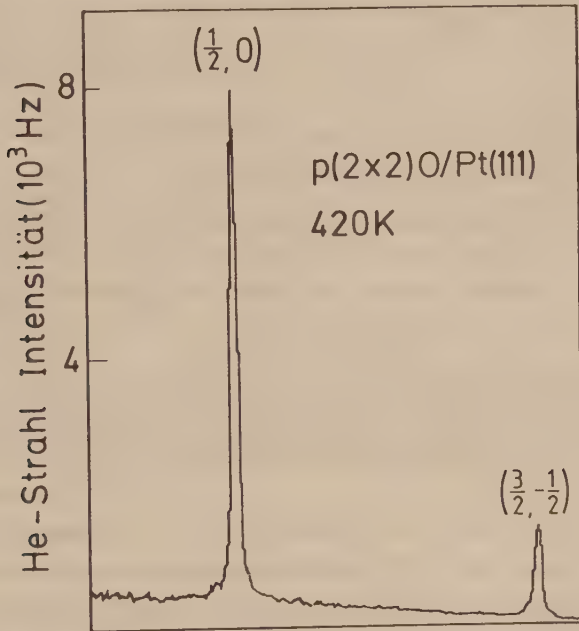


Bild 19. Elastisch an $p(2 \times 2)\text{O}/\text{Pt}(111)$ gestreute He-Atome bei einer Proben temperatur von 420K. Die Messung wurden entlang einer Geraden durch die Punkte $(1/2, 0)$ und $(3/2, -1/2)$ im zweidimensionalen reziproken Gitter durchgeführt (siehe auch Bild 15).

Zur Überprüfung der Struktur des Sauerstoff-Adsorbates bei 420K Proben temperatur wurde wieder die elastische He-Streuung eingesetzt. Die Streuexperimente zeigten die scharfen Beugungsreflexe einer

$p(2 \times 2)$ -Überstruktur auf Pt(111) (Bild 19). Zur Ergänzung der Strukturbestimmung durch elastische He-Streuung wurde ein Wasserstoff-Titrationsexperiment durchgeführt. Ein solches Experiment erscheint sinnvoll, da die $\frac{1}{4}$ Monolage Struktur von $p(2 \times 2)\text{O}/\text{Pt}(111)$ das gleiche Beugungsmuster ergibt, wie die $\frac{1}{2}$ Monolage Struktur zweier gleichzeitig auf Pt(111) vorhandener, aber um 120° gegeneinander gedrehter, $c(2 \times 2)\text{O}/\text{Pt}(111)$ Strukturen [79]. Als Maß für die Sauerstoff-Bedeckung diente die Intensität des gebeugten He-Strahls der Ordnung $\left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$.

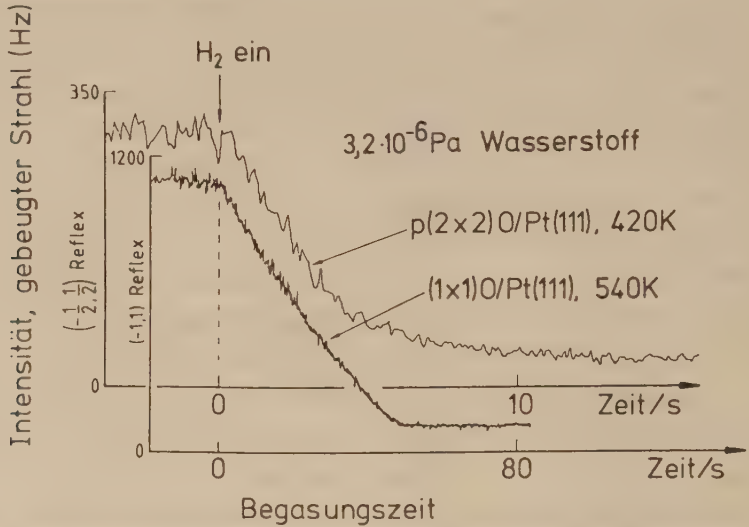


Bild 20. Vergleich eines Wasserstoff-Titrationsexperiments am System $p(2 \times 2)\text{O}/\text{Pt}(111)$ bei 420K Probentemperatur mit einem $(1 \times 1)\text{O}/\text{Pt}(111)$ System bei 540K Probentemperatur durch Aufzeichnung der Intensität des gebeugten He-Strahls der Ordnung $\left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ bzw. $(-1, 1)$ während der Wasserstoff-Begasung. Die maximale Intensität der beiden Beugungsordnungen ist jeweils auf 1 normiert, bezogen auf die Untergrund-Intensität. Zu beachten sind die Zeitmaßstäbe im Verhältnis 1 : 8 der beiden dargestellten Experimente.

In Bild 20 ist die Intensität des gebeugten He-Strahls als Funktion der Zeit bei vorgegebenem Druck der Wasserstoff-Atmosphäre von $3,2 \cdot 10^{-6} \text{Pa}$ aufgetragen und zwar einmal für das System $p(2 \times 2)\text{O}/\text{Pt}(111)$ bei 420K Probentemperatur und zum Vergleich auch für $(1 \times 1)\text{O}/\text{Pt}(111)$ bei 540K Probentemperatur.

Das Ergebnis des Titrationsexperimentes bei 420K Probentemperatur war überraschend. Nach Einsetzen der Wasserstoff-Begasung verringerte sich die Intensität des $\left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ Beugungsreflexes linear mit der Zeit bis etwa nur noch 15% der Ausgangsintensität, bezogen auf die Intensität des Untergrundsignals, vorhanden waren. Die Abräumreaktion ist bis dahin unabhängig vom Bedeckungsgrad.

Wird wiederum eine Reaktionsrate von 1 angesetzt und wird außerdem eine Abräumreaktion der Form



als gültig vorausgesetzt, so ist die gemessene Abräumgeschwindigkeit doppelt so groß wie die bei einer $\frac{1}{4}$ Monolage Sauerstoff-Adsorbat des Systems $p(2 \times 2)\text{O}/\text{Pt}(111)$ unter den angegebenen Voraussetzungen berechnete Abräumgeschwindigkeit. Es gibt keinen Grund, an einer Bedeckung von $\frac{1}{4}$ Monolage für ein Sauerstoff-Adsorbat auf $\text{Pt}(111)$ mit dem Beugungsbild einer $p(2 \times 2)$ Überstruktur zu zweifeln [67] [69]. Eine Deutung des Titrationsexperimentes durch eine $\frac{1}{8}$ Monolage Sauerstoff zu Beginn der Wasserstoff-Begasung kommt somit nicht in Betracht.

Das Ergebnis des Wasserstoff-Titrationsexperimentes an $p(2 \times 2)\text{O}/\text{Pt}(111)$ bei 420K Proben temperatur kann jedoch erklärt werden, wenn eine Abräumreaktion der Form



angesetzt wird. Statt H_2O , das während der Wasserstoff-Begasung von $(1 \times 1)\text{O}/\text{Pt}(111)$ bei 540K Proben temperatur entsteht, desorbieren bei 420K Proben temperatur von dem System $p(2 \times 2)\text{O}/\text{Pt}(111)$ Hydroxylgruppen während der Wasserstoff-Begasung. Die Erklärung gilt zumindest für die Anfangsphase der Wasserstoff-Titration an $p(2 \times 2)\text{O}/\text{Pt}(111)$, in der die Intensität des gebeugten He-Strahls noch linear abnimmt. Gegen Ende der Titration ist die Wasserstoff-Sauerstoff Reaktionsrate nicht mehr unabhängig vom Sauerstoff-Bedeckungsgrad der $\text{Pt}(111)$ Oberfläche, da die Intensität des gebeugten He-Strahls der Ordnung $\left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ in diesem Bereich nicht mehr linear mit der Zeit abnimmt. Möglicherweise ist die Beweglichkeit der Sauerstoffatome auf $\text{Pt}(111)$ bei 420K im Vergleich zu 540K nicht mehr groß genug um auch noch gegen Ende der Titration, bei geringer Sauerstoff Bedeckung, eine Reaktionsrate von 1 zu gewährleisten.

Die dynamischen Eigenschaften der $p(2 \times 2)\text{O}/\text{Pt}(111)$ Oberfläche, beschrieben durch die Dispersionsrelation der Oberflächenphononen, wurde durch inelastische He-Streuung bestimmt.

In Bild 21 sind zwei der Flugzeitspektren gezeigt, deren Auswertung Meßpunkte in der Dispersionsrelation der Oberflächenphononen ergeben. Wie schon bei der inelastischen He-Streuung an der reinen $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche und dem System $(1 \times 1)\text{O}/\text{Pt}(111)$ wurden, zugunsten einer besseren Energieauflösung, nur die Meßpunkte berücksichtigt, die einer Erzeugung von Oberflächenphononen zugeordnet werden. Durch die Sauerstoff $p(2 \times 2)$ -Überstruktur auf $\text{Pt}(111)$ verkleinert sich die Fläche der zweidimensionalen Brillouin-Zone auf $\frac{1}{4}$ der Brillouin-Zonen Fläche einer reinen $\text{Pt}(111)$ Oberfläche. Die

gestreute Intensität (willkürl. Einh.)

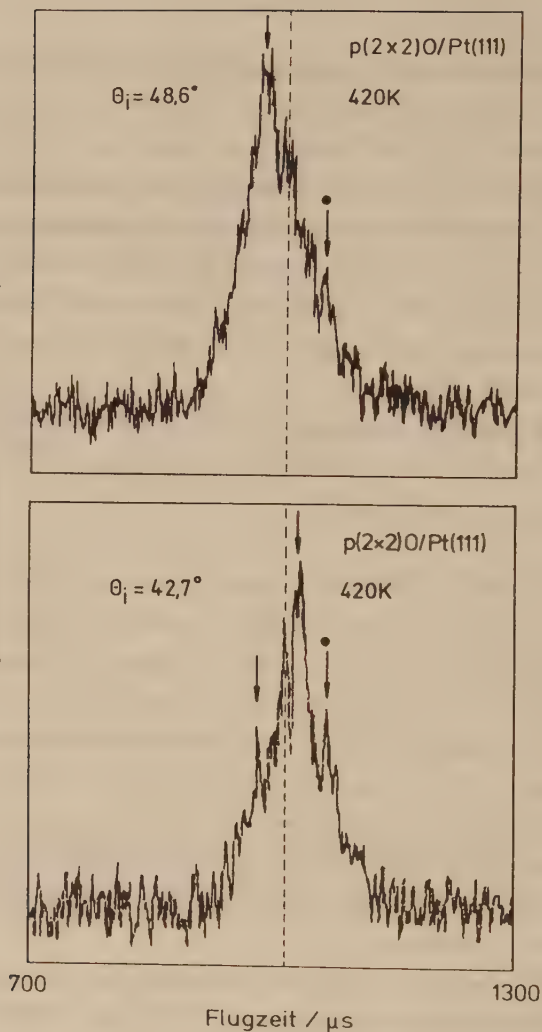


Bild 21. Zwei Flugzeitspektren der inelastischen He-Streuung an $p(2 \times 2)O/Pt(111)$ entlang $[110]$ -Azimuth. Proben temperatur 420K, Energie des He-Strahls 64meV. Pfeile markieren Signale, verursacht durch Einphonon-Wechselwirkung der He-Atome mit der $Pt(111)$ -Oberfläche. Die gestrichelte vertikale Linie markiert die Position der elastisch gestreuten He-Atome. Die zusätzlich mit einem Punkt gekennzeichneten Pfeile markieren Signale, deren Auswertung die in Bild 22 durch Fehlerbalken gekennzeichnete Meßpunkte ergibt.

Intensität der inelastisch gestreuten He-Atome war ausreichend, um die Dispersionsrelation der Oberflächenphononen des Systems $p(2 \times 2)O/Pt(111)$ in $[110]$ -Richtung bei 420K Probertemperatur, über die Brillouin-Zonengrenze hinweg, zum erstenmal zu bestimmen.

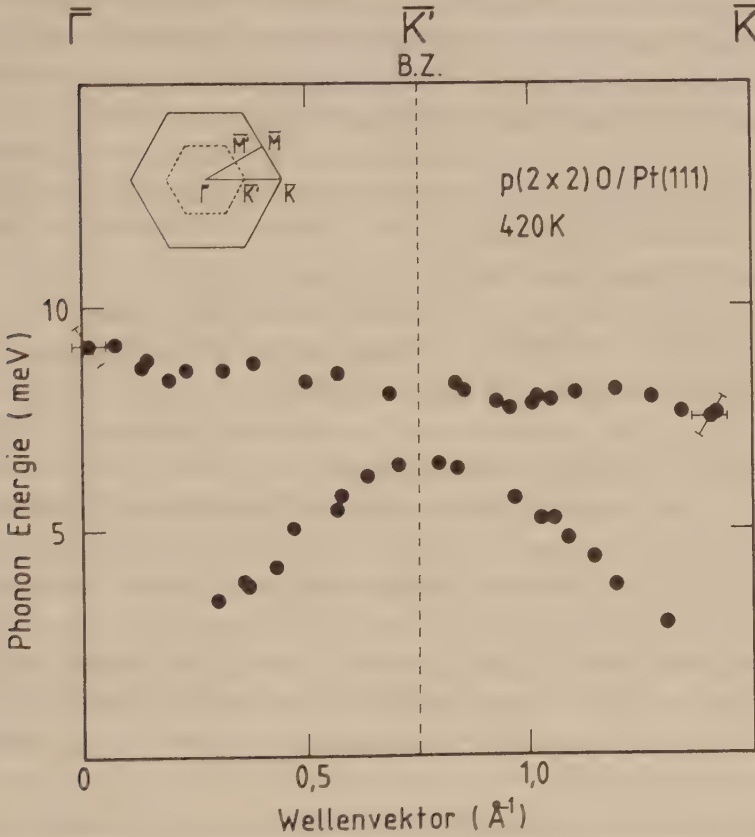


Bild 22. Gemessene Dispersionsrelation der Oberflächenphononen des Systems $p(2 \times 2)O/Pt(111)$ in $[110]$ Richtung zwischen den Punkten Γ und K der zweidimensionalen Brillouin Zone bei 420K Probertemperatur. Die gestrichelte vertikale Linie kennzeichnet die Brillouin-Zonengrenze bei K' . Die zweidimensionalen Brillouin-Zone des Systems $p(2 \times 2)O/Pt(111)$ (gestrichelte Linie) und der reinen $Pt(111)$ Oberfläche (durchgezogene Linie) sind links oben eingetragen.

In Bild 22 ist die gemessene Dispersionsrelation der Oberflächenphononen dargestellt, wobei der Wellenvektor $|\vec{Q}|$ gegen die Energie der Phononen aufgetragen wurde. Die gemessene Dispersionsrelation der Oberflächenphononen zeigt einen akustischen und einen optischen Dispersionszweig. Sie werden als

Schwingungen des Platin-Substrates interpretiert, da Dispersionsrelationen der Sauerstoff-Adsorbatschwingungen zu höheren Energien hin abspalten. Hierzu gelten die gleichen, schon in Kapitel 3.3 und 4.4.1 angeführten, Argumente.

Die Interpretation geht von der Annahme aus, daß der akustische und der optische Dispersionszweig der Oberflächenphononen sich aus der Dispersionsrelation der Rayleigh-Mode der reinen Pt(111) Oberfläche entwickelt, indem durch das Raster der Sauerstoff $p(2 \times 2)$ -Überstruktur Bindungskräfte zwischen den Platin-Atomen verändert werden. Analog zu dem Lehrbuchbeispiel einer eindimensionalen Kette, aufgebaut aus durch Federn mit der Federkonstanten K verbundener Massen M , wo ein Dispersionszweig optischer Phononen dadurch entsteht, daß jede zweite Feder durch eine neue mit der Federkonstanten G ersetzt wird [80](siehe Bild 23).

Die Bandlücke zwischen optischem und akustischem Dispersionszweig bei $\bar{K}'$ am Rand der ersten Brillouin-Zone der Pt(111)-Oberfläche mit $p(2 \times 2)$ Sauerstoff-Überstruktur beträgt $\approx 1.6 \text{ meV}$.

Eine interessante Beobachtung in Bild 22 ist die offensichtliche Asymmetrie der Dispersionsrelation der optischen Oberflächenphononen in der ersten und der zweiten Brillouin-Zone bezogen auf die Brillouin-Zonengrenze (B.Z.). Dieses Ergebnis ergänzt die Bestimmung der Dispersionsrelation von Oberflächenphononen durch inelastische He-Streuung an dem System $p(2 \times 2)\text{O}/\text{Pt}(111)$ bei 300K Proben-temperatur entlang der Linie $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ in der zweidimensionalen Brillouin-Zone durch K.Kern et al. [81] [82]. In den Arbeiten von K.Kern et al. wird ebenfalls eine Asymmetrie im optischen Dispersionszweig beobachtet, ohne daß diese Beobachtung allerdings interpretiert wird. Die Bandlücke zwischen der Dispersionsrelation des optischen und des akustischen Zweiges wurde an der Stelle $\bar{M}'$ im zweidimensionalen reziproken Gitter mit $\approx 0.85 \text{ meV}$ angegeben. In einer Untersuchung von J.He und T.S.Rahman [83] konnte die beobachtete Bandlücke theoretisch reproduziert werden, nachdem neben Zentralkraftkonstanten auch Winkelkraftkonstanten zwischen Sauerstoff-Adsorbat und Platin-Substrat berücksichtigt wurden.

Flugzeitspektren der He-Streuexperimente an der $p(2 \times 2)\text{O}/\text{Pt}(111)$ Oberfläche sind schwieriger auszuwerten als entsprechende Spektren von der $(1 \times 1)\text{O}/\text{Pt}(111)$ bzw. der reinen Pt(111)-Oberfläche, da die erwarteten Signale im Flugzeitspektrum dichter beieinander liegen und demzufolge schwerer aufzulösen sind. Dies gilt insbesondere dann, wenn ein schwächeres Signale in der Flanke eines intensiveren Signals liegt. Um zu zeigen auf welchen Messungen die beobachtete Asymmetrie im optischen Phononenzweig beruht, sind in Bild 21 zwei Flugzeitspektren angegeben, wo die mit Punkten gekennzeichneten Signale zu den in Bild 22 durch Fehlerbalken markierten Meßpunkten führen.

Die Deutung der beobachteten Asymmetrie im optischen Zweig der Dispersionsrelation der Oberflächenphononen des Systems $p(2 \times 2)O/Pt(111)$ ist kontrovers. Zunächst soll ein Deutungsversuch nach einer Idee von G.Benedek [84] beschrieben werden. Hiernach kann die Sauerstoff $p(2 \times 2)$ -Überstruktur in zwei Modifikationen vorliegen, die gleichzeitig nebeneinander in getrennten Bereichen auf der (111)-Oberfläche von Platin existieren und etwas unterschiedliche Dispersionszweige der optischen Phononen des Platin-Substrats hervorrufen. Es ist denkbar, daß die Sauerstoff-Atome entweder oktaedrische oder tetraedrische Lücken der Pt(111) Oberfläche schließen. Mit der Annahme, daß optische Oberflächenphononen für die eine Modifikation nur in der ersten und für die andere Modifikation nur in der zweiten Brillouin-Zone sichtbar sind, läßt sich die Asymmetrie erklären, wenn die beiden Modifikationen zusätzlich noch unterschiedliche Dispersionsrelationen der optischen Phononen des Substrats hervorrufen. Die Existenz zweier Modifikationen von Sauerstoff-Adsorbat auf Pt(111) mit $p(2 \times 2)$ Überstruktur, die sich in ihren dynamischen Eigenschaften so deutlich unterscheiden, ist zweifelhaft, zumal bestehende EELS Untersuchungen an dem System $p(2 \times 2)O/Pt(111)$ keinen Hinweis für die Existenz zweier derartiger Modifikationen ergeben [67] [87]. Deshalb soll hier ein anderer Deutungsversuch vorgestellt werden.

In dieser Arbeit wurde, zur Beschreibung der dynamischen Eigenschaft von Platin-Einkristallen, auf ein theoretisches Modell zurückgegriffen das auf Parametrisierung von Kraftkonstanten beruht. Das Modell ist (Dank vieler freier Parameter) erfolgreich. Trotzdem darf nicht vergessen werden, daß Wechselwirkungskräfte zwischen den Atomen, beschrieben durch Kraftkonstanten, den Einfluß der Dielektrischen Funktion (D.F.) nur näherungsweise berücksichtigen. Die D.F. beschreibt die Abschirmung eines elektrischen Störpotentials durch bewegliche Ladungsträger (Kapitel 4.3). Gitterschwingungen erzeugen durch die Bewegungen der Atomrümpfe ein elektrisches Störpotential, womit der Zusammenhang zwischen der D.F. eines Kristalls und seinen dynamischen Eigenschaften hergestellt ist.

In adiabatischer Näherung ist die D.F. eine Funktion des Wellenvektors $\vec{q}$ (siehe Seite 35). Ein verbessertes Modell zur Beschreibung der dynamischen Eigenschaften eines Kristalls besitzt daher Kraftkonstanten in der Form $A \cdot \alpha_{\vec{q}}$, wobei $\alpha_{\vec{q}}$ den Einfluß der D.F. auf die Kraftkonstante beschreibt. Erste Berechnungen der Dispersionsrelation der Phononen unter Berücksichtigung von wellenvektorabhängigen Kraftkonstanten wurden für die Metalle Lithium, Kalium und Natrium von K. Krebs durchgeführt [85] [86].

Auf Grund der Translationssymmetrie des Kristalls sind Kraftkonstanten periodische Funktionen des Wellenvektors, mit der Periodizität des reziproken Gitters (Bloch Theorem). Im Kristall mit Oberfläche,

im Modell beschrieben durch einen Scheibenkristall ohne zyklische Randbedingungen senkrecht zur Oberfläche, sind die Kraftkonstanten dann periodische Funktionen im zweidimensionalen reziproken Gitter. Der Faktor $q_{\vec{q}}$ im Ausdruck für die Kraftkonstanten erfüllt somit die Bedingung:

$$q_{\vec{q}} = q_{\vec{q} + \vec{G}} \quad \vec{G} = \text{zweidimensionaler reziproker Gittervektor}$$

Die beobachtete Asymmetrie in der Dispersionsrelation der optischen Oberflächenphononen im System $p(2 \times 2)O/Pt(111)$ kann erklärt werden, wenn der Faktor $q_{\vec{q}}$ der Kraftkonstanten im Bereich der (111)-Oberfläche von Platin die Symmetrieeigenschaften des zweidimensionalen reziproken Gitters der reinen $Pt(111)$ -Oberfläche auch nach Adsorption von Sauerstoff mit $p(2 \times 2)$ -Überstruktur beibehält. Die Forderung an die Symmetrie-Eigenschaft schließt hierbei nicht aus, daß Kraftkonstanten durch Einwirkung des Sauerstoff-Adsorbats, entsprechend dem $p(2 \times 2)$ -Raster, verändert werden. Eine Änderung kann z.B. an Faktor A der oben erwähnten Kraftkonstanten erfolgen. In diesem Fall erfüllt die dynamische Matrix die Symmetriebedingungen des zweidimensionalen reziproken Gitters der reinen $Pt(111)$ Oberfläche, sie muß aber nicht die Symmetriebedingungen des zur $p(2 \times 2)$ -Sauerstoff-Überstruktur gehörenden reziproken Gitters erfüllen. Eine Begründung für diese Forderung an die Symmetrieeigenschaften von $q_{\vec{q}}$ besteht darin, daß die Symmetrieeigenschaften der Kraftkonstanten im reziproken Gitter durch die D.F. bestimmt werden. Die D.F. beschreibt eine Eigenschaft, die durch das Kollektiv der Elektronen im Platin-Kristall hervorgerufen wird, und es ist denkbar daß die $p(2 \times 2)$ -Sauerstoff-Überstruktur nicht ausreicht, um die Symmetrieeigenschaften der D.F. und damit auch der Kraftkonstanten im reziproken Gitter zu verändern. Dies ist um so verständlicher, wenn man bedenkt, daß Oberflächenschwingungen eine Eindringtiefe proportional zu $\frac{1}{|\vec{Q}|}$ aufweisen und damit durchaus Volumeneigenschaften des Platin-Kristalls erfahren.

An dem in diesem Kapitel schon erwähnten Lehrbuchbeispiel einer eindimensionalen Kette [80] läßt sich die Auswirkung der Forderung, daß die Kraftkonstanten eine Funktion des Wellenvektors sind, auf die Dispersionsrelation der Phononen veranschaulichen.

In Bild 23 wird an Hand einer eindimensionalen Kette die Entstehung optischer Phononen und die Erklärung für die beobachtete Asymmetrie im Dispersionszweig der optischen Phononen veranschaulicht. Bild 23 a) zeigt die Dispersionsrelation einer eindimensionalen Kette, bestehend aus den Massen M, die über Federn mit der Federkonstanten K verbunden sind. Indem jede zweite der Federn durch eine neue Feder mit der Federkonstanten F ($F < K$) ersetzt wird, werden Dispersionszweige optischer

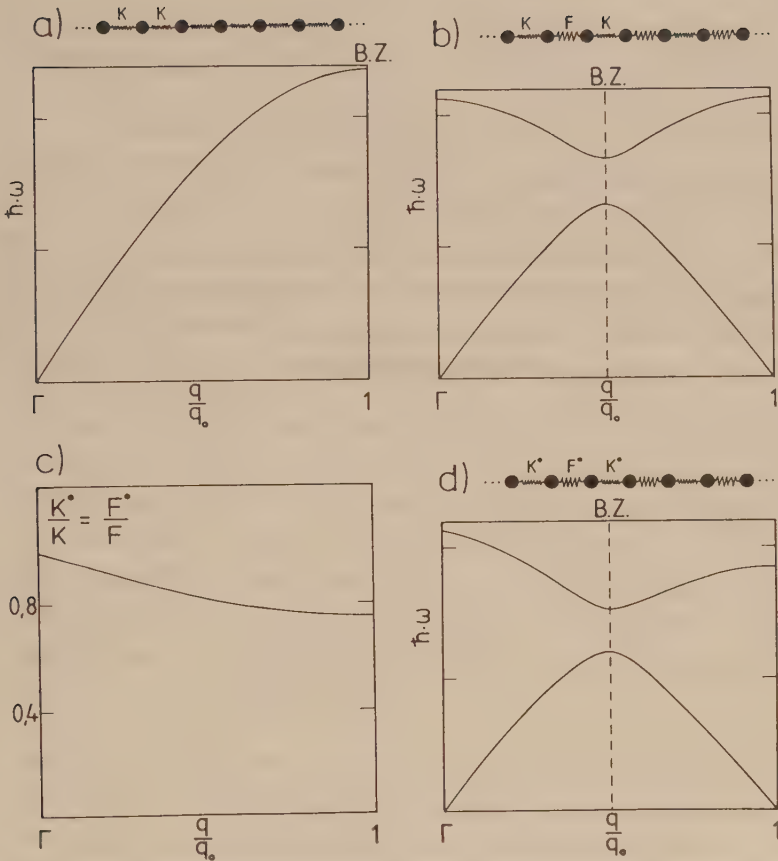


Bild 23. Einfaches Modell einer eindimensionalen Kette zur Veranschaulichung der dynamischen Eigenschaften einer Pt(111)-Oberfläche mit und ohne Sauerstoff-Adsorbat.

- a) Dispersionsrelation einer eindimensionalen Kette aufgebaut aus den Massen M und Federn mit der Federkonstanten K .
- b) Dispersionsrelation einer eindimensionalen Kette bestehend aus den Massen M und Federn mit den Federkonstanten K und F , wobei $K/F = 1,6$.
- c) Darstellung der Wellenvektorabhängigkeit der Federkonstanten K^* und F^* .
- d) Dispersionsrelation der eindimensionalen Kette bestehend aus den Massen M und Federn mit den wellenvektorabhängigen Federkonstanten K^* und F^* .

Phononen hervorgerufen, dargestellt in Bild 23 b). Um die beobachtete Asymmetrie der optischen Phononen zu reproduzieren werden im Modell der eindimensionalen Kette die Federkonstanten als vom Wellenvektor q abhängig angenommen. Es werden Federkonstanten K^* und F^* verwendet, für die gilt:

$$\frac{K^{\bullet}}{K} = \frac{F^{\bullet}}{F} = 1 - A \cdot \left| \sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{q}{q_0}\right) \right|$$

Der Faktor A ist hier eine Konstante. Von $K^{\bullet}$ und $F^{\bullet}$ wird die Symmetriebedingung

$$K_{(q)}^{\bullet} = K_{(q+G)}^{\bullet} \quad \text{bzw.} \quad F_{(q)}^{\bullet} = F_{(q+G)}^{\bullet}$$

erfüllt, wobei G ein reziproker Gittervektor zu der in Bild 23 a) dargestellten Kette ist. Bild 23 a) symbolisiert die dynamischen Eigenschaften der reinen Pt(111)-Oberfläche, wohingegen Bild 23 d) die dynamischen Eigenschaften der Substratome des Systems p(2x2)O/Pt(111) veranschaulicht und dabei insbesondere auch die Asymmetrie in der Dispersionsrelation der optischen Phononen wiedergibt.

5. Zusammenfassung

Die hochaufgelöste He-Streuung an Oberflächen hat sich als Werkzeug zur Untersuchung von Struktur und dynamischer Eigenschaft der (111)-Oberfläche von Platin mit und ohne Sauerstoff-Adsorbat bewährt.

Die Technik zeichnet sich durch eine große Oberflächenempfindlichkeit aus und ist dabei völlig zerstörungsfrei für Substrat und Adsorbat.

Die Ergebnisse dieser Arbeit können wie folgt zusammengefaßt werden:

- Die Dispersionsrelation der Oberflächenphononen der (111)-Oberfläche von Platin konnte zum erstenmal quantitativ bestimmt werden. Dabei zeigten sich zwei Dispersionszweige, die der Rayleigh-Schwingungsmoden bzw. einer longitudinalen Resonanz zugeordnet wurden. Der Dispersionszweig zur Rayleigh-Mode zeigte zwei Anomalien. Die longitudinale Resonanz hat ihren Ursprung in einer Abschwächung der radialen Kraftkonstanten zwischen nächsten Nachbarn in der Pt-Oberflächenschicht um 61% im Vergleich zum Wert im Volumen. Eine der Anomalien in der Rayleigh-Mode wurde mit der Kohn-Anomalie der Volumenphononen in Verbindung gebracht, die zweite Anomalie ist ein reiner Oberflächeneffekt.
- Eine (1×1)-Sauerstoff-Überstruktur auf Pt(111) wurde bei 540K Proben temperatur entdeckt, was beinhaltet, daß Pt(111) überraschenderweise eine Zunahme der Sauerstoff-Bedeckung um den Faktor 4 zeigt, wenn die Temperatur der Platinprobe von 420K auf 540K erhöht wird.
- Die Dispersionsrelation der Oberflächenphononen des Systems (1×1)O/Pt(111) wurde zum erstenmal bestimmt; es zeigte sich, daß Sauerstoff-Adsorbat die Energie der Oberflächenphononen erniedrigt. Dies erlaubt Rückschlüsse auf den elektronischen Ursprung der Bindungskräfte. Sauerstoff-Adsorbat auf Pt(111) wirkt als Elektronen-Akzeptor für die Elektronen der Pt-Oberfläche. Hierdurch werden Bindungskräfte zwischen den Pt-Atomen abgeschwächt, was zu einer Verringerung der Energie der Oberflächenphononen der (111)-Oberfläche von Platin führt.

- Für das System $p(2 \times 2)\text{O}/\text{Pt}(111)$ bei 420K Probentemperatur konnte die Dispersionsrelation der Oberflächenphononen zwischen $\bar{\Gamma}$ und $\bar{K}$ zum erstenmal bestimmt werden. Es wurde eine Asymmetrie in der Dispersionsrelation der optischen Phononen beobachtet. Hierzu wurde der Versuch einer Deutung unternommen, der darauf beruht, daß die Kraftkonstanten zwischen den Atomen eine Funktion des Wellenvektors sind. Mit der zusätzlichen Forderung, daß die Kraftkonstanten nur die Symmetrieeigenschaften des zur reinen Substratoberfläche gehörenden reziproken Gitters erfüllen müssen, konnte die Asymmetrie in der Dispersionsrelation der optischen Phononen erklärt werden.
- Titrationsexperimente mit Wasserstoff an dem System $(1 \times 1)\text{O}/\text{Pt}(111)$ bei 540K Probentemperatur und an $p(2 \times 2)\text{O}/\text{Pt}(111)$ bei 420K Probentemperatur ließen unterschiedliche Abräumreaktionen erkennen, wobei Wasser bzw. Hydroxyd als Reaktionsprodukt entstand. In beiden Fällen lag eine Reaktionsrate von nahezu 1 vor. Die Reaktionsrate war im wesentlichen unabhängig von der Bedeckung.

6. Literaturverzeichnis

- [1] F.O.Goodmann, H.Y.Wachman *Dynamics of Gas-Surface Scattering* Academic Press, London, 1976
- [2] J.P.Toennies in *Dynamics of Gas-Surface Interaction* (Edit. G.Benedek/U.Valbusa) Springer Verlag, 1982, p.208
- [3] B.Feuerbacher in *Dynamics of Gas-Surface Interaction* (Edit. G.Benedek/U.Valbusa) Springer Verlag, 1982, p.263
- [4] J.P.Toennies, J. Vac. Sci. Technol., A2, (1984), p.1055
- [5] H.Ibach, D.Bruchmann, Phys. Rev. Lett. 44, (1980), p.36
- [6] D.L.Mills, Surface Science, 158, (1985), p.411
- [7] J. Szeftel, S. Lehwald, Surface Science, 143, (1984), p.11
- [8] K.D.Gibson, S.J.Sibner, J. Vac. Sci. Technol., A3, (1985), p.1453
- [9] B.F.Mason, B.R.Williams, Phys. Rev. Lett., 46, (1981), p.1138
- [10] L.M. Born, K. Huang *Dynamical Theory of Crystal Lattices* Clarendon Press, Oxford, (1954)
- [11] W.Cochran, Reports on Progress in Physics, 26, (1963), p.2
- [12] R.E. McFarlane, J.A. Rayne, C.K. Jones, Phys. Letters, 18, (1965), p.91
- [13] C.Kittel *Festkörperphysik* Oldenbourg Verlag, 1976
- [14] A.G. Ghatak, L.S. Kothari *An Introduction to Lattice Dynamics* Addison-Wesley, (1972)

- [15] V. Bortolani, private Mitteilung
- [16] H.L.Kharoo, O.P.Gupta, M.P.Hemkar, Physical Review B, 19, (1979), p.2986
- [17] D.H.Dutton, B.N.Brockhouse, A.P.Miller, Canadian Journal of Physics, 50, (1972), p.2915
- [18] H.Closs, M.M.Shukla, Il Nuovo Cimento, 42B, (1977), p.213
- [19] R.M.Agrawal, R.P.S.Rathore, Phys. Stat. Sol.(B), 110, (1982), p.677
- [20] D.Castiel, L.Dobrzynski, D.Spanjaard, Surf. Science, 59, (1976), p.252
- [21] V.Bortolani, A.Franchini, F.Nizzoli, G.Santoro, Solid State Communications, 41, (1982), p.369
- [22] B.C.Clark, D.C.Gazis, R.F.Wallis, Phys. Review, 134, (1964), p.A1486
- [23] M.I.Kaganov, I.M.Lifshits *Quasiparticles* MIR Publishers, Moscow, (1979)
- [24] C.C.Ackerman, W.C. Overton, Phys. Review Letters, 22, (1969), p.764
- [25] Brockhouse et al. Physical Review, 128, (1962), p.1099
- [26] R.E.Allen, G.P.Aldrege, F.W.deWette, Physical Review B, 4, (1971), p.1648
- [27] R.E.Allen, G.P.Aldrege, F.W.deWette, Physical Review B, 4, (1971), p.1661
- [28] G.P.Aldrege, R.E.Allen, F.W.de Wette, Phys. Rev. B, 4, (1971), p.1682
- [29] R.B.Doak, U.Harten, J.P.Toennies, Phys. Rev. Lett., 51, (1983), p.578
- [30] V.Bortolani, A. Franchini, F. Nizzoli, G. Santoro, Physical Review B, 28, (1983), p.7358
- [31] N.Esbjerg, J.K.Norskov, Physical Review Letters, 45, (1980), p.807

- [32] K.Heinz, K.Müller, T.Engel, K.-H.Rieder *Structural Studies of Surfaces* Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, NewYork, (1982)
- [33] N.Cabrera, V.Celli, R.Manson, Phys. Rev. Lett., 22, (1969), p.346
- [34] G.Benedek, Phys. Rev. Lett., 35, (1975), p.234
- [35] G.Benedek, J.P. Toennies, R.B.Doak, Phys. Rev. B, 28, (1983), p.7277
- [36] G.G.Kleiman, U.Landman, Physical Review B, 8, (1973), p.5484
- [37] E.Zaremba, W.Kohn, Phys. Review B, 15, (1977), p.1769
- [38] V.Bortolani, A. Franchini, F. Nizzoli, G. Santoro, Phys. Rev. Lett., 52, (1984), p.429
- [39] L.I.Schiff *Quantum Mechanics* McGraw-Hill, 1965
- [40] J.R. Taylor *Scattering Theory* John Wiley, 1972
- [41] R.Manson, V.Celli, Surface Science, 24, (1971), p.495
- [42] N.Cabrera, V.Celli, F.O.Goodman, R.Manson, Surface Science, 19, (1970), p.67
- [43] J.H. Weare, J. Chem. Phys., 61, (1974), p.2900
- [44] J.L.Beehy, Solid State Physics, 4, (1971), p.L359
- [45] K.Christmann, Zeitschrift für Physikalische Chemie, 105, (1977), S.297
- [46] J.R.Harris, N.Benczer-Koller, G.M.Rothberg, Phys. Rev., 137, (1965), p.A1101
- [47] R. Campargue, J. Chemical Physics, 52, (1970), p.1795

- [48] W.Demtröder, H.J.Foth, Phys. Bl., 43, (1987), p.7
- [49] J.P.Toennies, K.Winkelmann, J. Chemical Physics, 66, (1977), p.3965
- [50] D.Neuhaus, Patentschrift, DE 3423432 C2
- [51] D.Neuhaus, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf
- [52] D.M.Herlach, R.Willnecker, F.Gillesen, Proceedings of the 5th European Symposium on Material Sciences under Microgravity, Schloss Elmau, (1984)
- [53] G.B.Fisher, B.A.Sexton, Phys. Rev. Lett., 44, (1980), p.683
- [54] D.R.Monroe, R.P.Merrill, Journal of Catalysis, 65, (1980), p.461
- [55] K.Griffiths, D.Bonnett, Surface Science, 177, (1986), p.169
- [56] B.Poelsema, R.L.Palmer, G.Mechtersheimer, G.Comsa, Surface Science, 117, (1982), p.60
- [57] B.Poelsema, S.T.de Zwart, G.Comsa, Phys. Rev. Lett., 49, (1982), p.578
- [58] G.Comsa, Surface Science, 81, (1979), p.57
- [59] J.M.Ziman *Prinzipien der Festkörpertheorie* Harri Deutsch, 1975
- [60] W.Kohn, Physical Review Letters, 2, (1959), p.393
- [61] B.N.Brockhouse, T.Arase, G.Gaglioti, K.R.Rao, A.D.B.Woods, Physical Review, 128, (1962), p.1099
- [62] A.P.Miller, Can. J. Phys., 53, (1975), p.2491
- [63] J.Lee, J.P.Cowin, L.Wharton, Surf. Science, 130, (1983), p.1

- [64] D.Neuhaus, F.Joo, B.Feuerbacher, Surface Science, 165, (1986), p.190
- [65] G.Benedek, Physica, 127B, (1984), p.59
- [66] V.Bortolani, G. Santoro, U.Harten, J.P.Toennies, Surface Science, 148, (1984), p.82
- [67] H.Steiner, S.Lehwald, H.Ibach, Surf. Science, 123, (1982), p.1
- [68] J.L.Gland, Surf. Science, 93, (1980), p.487
- [69] P.R.Norton, J.A.Davies, T.E.Jackman, Surf. Science, 122, (1982), p.L593
- [70] J.A.Jocbstl, J. Vac. Sci. Technol., 12, (1975), p.347
- [71] C.T.Campbell, G.Ertl, H.Kuipers, J.Segner, Surface Science, 107, (1981), p.220
- [72] J.R.Creighton, J.M.White, Chemical Physics Letters, 92, (1982), p.435
- [73] G.E.Mitchell, S.Akhter, Surface Science, 166, (1986), p. 283
- [74] D.M.Collins, J.B.Lee, W.E.Spicer, Phys. Rev. Letters, 35, (1975), p.592
- [75] S.M.Levine, S.H.Garofalini, Surf. Science, 167, (1986), p.198
- [76] D.Neuhaus, F.Joo, B.Feuerbacher, Physical Review Letters, 58, (1987), p.694
- [77] G.N.Derry, P.N.Ross, J. Chem. Phys., 82, (1985), p.2772
- [78] V.Heine, L.D.Marks, Surface Science, 165, (1986), p.65
- [79] C.W.Tucker, J. Appl. Physics, 35, (1964), p.1697
- [80] N.W.Ashcroft, N.D.Mermin *Solid State Physics* Holt, Rinehart and Winston, 1976

- [81] K.Kern, R.David, R.L.Palmer, G.Comsa, J.He, T.S.Rahman, Physical Review Letters, 56, (1986), p.2064
- [82] K.Kern *Untersuchung dynamischer Oberflächeneigenschaften und eindimensionale Phasenübergänge an einer reinen und adsorbatbedeckten Pt(111)-Oberfläche mittels hochaufgelöster He-Streuung*, Dissertation, Universität Bonn (1986)
- [83] J.He, T.S.Rahman, Physical Review B, 34, (1986), p.5017
- [84] G.Benedek, private Mitteilung
- [85] K.Krebs, Physical Review, 138, (1965), p.A143
- [86] K.Krebs, Physics Letters, 10, (1964), p.12
- [87] S.Lehwald, H.Ibach, H.Steiner, Surface Science, 147, (1982), p.342

Danksagung:

Diese Arbeit wurde unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Feuerbacher im Institut für Raumsimulation der Deutschen Forschungs- und Versuchsanstalt für Luft- und Raumfahrt e.V. durchgeführt.

Ich habe mich bei Prof. Feuerbacher zu bedanken für die interessante Aufgabenstellung, die überaus großzügigen Arbeitsmöglichkeiten und die anregenden Diskussionen.

Im Laufe der Zeit haben am Aufbau der Apparatur die Herren Juraschek, Warmbold und Neuhausen mitgewirkt, bei ihnen möchte ich mich bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Joo, der es lange mit mir, einem manchmal etwas ungeduligen Zeitgenossen, an der Helium-Streuapparatur ausgehalten hat und mit dessen Hilfe die Anlage aufgebaut und die ersten Messungen durchgeführt wurden.

Lebenslauf:

Name: Dietmar Neuhaus

Geboren: am 27.10.54 in Düsseldorf

Schulbesuch: 1961-1965 Christophorus-Volksschule in Düsseldorf

1965-1970 Realschule-Wersten in Düsseldorf

Abschluß: mittlere Reife

1970-1973 Leibniz-Gymnasium in Düsseldorf

Abschluß: Reifezeugnis

Wehrpflicht: 1973-1974 wehrpflichtiger Soldat der Bundeswehr

Studium: 1974-1982 Studium im Fach Physik an der Universität Düsseldorf

Abschluß: Diplom Physiker

Seit August 1982 wissenschaftlicher Mitarbeiter im Institut für Raumsimulation der Deutschen Forschungs- und Versuchsanstalt für Luft- und Raumfahrt e.V..

FOTODRUCK J. MAINZ GmbH
Neupforte 13, Nähe Markt, D-5100 Aachen
Telefon: (0241) 27305 und (0241) 38606